unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ALEXANDER ALBERTO RODRIGUEZ GAMBOA

Estudo da viabilidade de produção e atomização do óleo pirolítico de pneus no Brasil

Guaratinguetá – SP
2020

Alexander Alberto Rodriguez Gamboa

Estudo da viabilidade de produção e atomização do óleo pirolítico de pneus no Brasil

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr.
Co-Orientadora: Dra. Leila Ribeiro dos Santos
Co-Orientadora: Dra. Ana Maura Araújo Rocha

Guaratinguetá – SP
2020

Gamboa, Alexander Alberto Rodriguez
G192e Estudo da viabilidade de produção e atomização do óleo pirolítico de pneus no Brasil / Alexander Alberto Rodriguez Gamboa – Guaratinguetá, 2020
190 f .: il.
Bibliografia: f. 156-168

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020.
Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior
Coorientadoras: Profª Drª Leila Ribeiro Santos
Profª Drª Ana Maura Araújo Rocha

1. Pneus - Reaproveitamento. 2. Pirólise. 3. Atomização. I. Título

CDU 665(043)

Luciana Máximo
Bibliotecária-CRB-8/3595

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ALEXANDER ALBERTO RODRIGUEZ GAMBOA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Profª. Drª. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR
Orientador / UNESP/FEG

Profa. Dra. IVONETE ÁVILA
UNESP/FEG
Participou por videoconferência

Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
UNESP/FEG
Participou por videoconferência

Prof. Dr. CHRISTIAN JEREMI RODRIGUEZ CORONADO
UNIFEI
Participou por videoconferência

Prof. Dr. PEDRO TEIXEIRA LACAVA
ITA
Participou por videoconferência

Julho de 2020

DADOS CURRICULARES

ALEXANDER ALBERTO RODRIGUEZ GAMBOA

NASCIMENTO	05.08.1990 – Trujillo / La Libertad / Perú
FILIAÇÃO	Manglio Cornelio Rodriguez Vásquez Luisa Francia Gamboa Rodriguez
2009/2013	Curso de Graduação em Engenharia Mecânica Universidad Nacional de Trujillo
2014/2016	Curso de Pós-Graduação – Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho'.
2016/2020	Curso de Pós-Graduação – Doutorado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho'.

Para meus pais: Luisa e Manglio, pela vida; meus irmãos: Alan e Aldair, pela parceria de toda uma vida e para meu amor: Elen, por ser minha companheira de vida e luta.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento eterno ao *Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr*, pelo suporte constante durante toda a minha etapa de pós-graduação.

À *Dra. Ana Maura Araújo Rocha*, por me facilitar o combustível de estudo e disponibilizar os ambientes do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais em Cachoeira Paulista, São Paulo.

À *Dra. Leila Ribeiro dos Santos*, pela motivação e apoio constante no desenvolvimento deste trabalho, sem sua ajuda não houvesse conseguido culminar esta tese.

Ao *Dr. Ely Vieira Cortez*, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, pelo apoio durante a caracterização dos combustíveis.

Ao pessoal do Laboratório de Combustão, Propulsão e Energia, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, São Paulo.

Aos professores e pessoal administrativo de pós-graduação da Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá.

Ao Brasil, por me brindar uma segunda casa e compartilhar um pouco da sua cultura.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo que me concedeu uma bolsa de estudos, processo Nº 2016/10274-9, para o desenvolvimento deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da seguinte entidade:

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Nº 2016/10274-9

RESUMO

A aplicação da pirólise como tecnologia de reciclagem tem sido proposta como solução ambientalmente correta de pneus inservíveis, mas uma avaliação de viabilidade deve ser realizada em cada país. Neste trabalho foi realizado uma avaliação da viabilidade de produção de óleo pirolítico de pneus (OPP) no Brasil focada em três aspectos: matéria prima disponível, volume potencial de OPP e autossuficiência energética do processo. Adicionalmente, um estudo da qualidade do spray de OPP obtido por meio de um atomizador de duplo fluido tipo Y-*jet* foi realizado. A avaliação da viabilidade de produção foi realizada em base a dados publicados por revistas especializadas e reportes anuais das instituições ambientais do governo Brasileiro que regulam a gestão dos pneus inservíveis. Enquanto, o estudo da qualidade do spray de OPP foi baseado na medição das principais propriedades de atomização do OPP e na coleta de dados experimentais do diâmetro médio de Sauter e diâmetro médio de massa do spray de OPP. Os resultados da viabilidade de produção de OPP mostraram que é possível produzir em torno de 240 mil a 290 mil m^3 por ano de OPP no Brasil. A avaliação energética do processo de pirólise de pneus mostrou que são necessários entre 1,47 a 2,16 kJ para pirolisar 1 g de pneu na faixa de temperatura de 698 a 848 K. Além disso, a avaliação de autossuficiência energética mostrou que é necessário queimar entre 30 a 50% do gás de pirólise produzido para satisfazer a demanda energética do processo de pirólise de pneus. Por outro lado, a caracterização do OPP mostrou que este possui propriedades físicas similares ao óleo diesel (OD), sendo possível conseguir uma mesma qualidade de atomização em termos de tamanho de gota. Contudo, sprays de misturas de OPP e OD evidenciaram que maiores conteúdos de OPP produzirão sprays menos uniformes.

PALAVRAS-CHAVE: Brasil. Pirólise. Pneus. Óleo pirolítico de pneus. Autossuficiência energética. Atomização.

ABSTRACT

The application of pyrolysis, as a recycling technology, has been proposed as an environmentally friendly solution for waste tires, but a feasibility evaluation must be carried out in each country. In this work was performed an evaluation of the feasibility of producing tire pyrolysis oil (TPO) in Brazil focused on three aspects: amount of feedstock (waste tires) available, potential volume of TPO and energy self-sufficiency of the process. In addition, a study of the quality of the TPO spray obtained by means a twin-fluid atomizer type Y-jet was performed. The evaluation of the feasibility production was carried out based on data published by specialized journals and annual reports of the environmental institutions of the Brazilian government that regulate the management of waste tires. Meanwhile, the study of the quality of the TPO spray was based on the measurement of the main atomization properties of the TPO and on the collection of experimental data of Sauter mean diameter and mass median diameter of the TPO spray. The results of the viability of TPO production showed that it is possible to produce around 240 to 290 thousand m^3 per year of TPO in Brazil. The energy evaluation of the tire pyrolysis process showed that between 1,47 to 2,16 kJ are needed to pyrolyze 1 g of tire in the range temperature of 698 to 848 K. Furthermore, the energy self-sufficiency evaluation showed that it is necessary to burn between 30 and 50 wt.% of the produced pyrolysis gas to meet the energy demand of the tire pyrolysis process. On the other hand, the characterization of the TPO showed that it has physical properties similar to diesel oil (DO), being possible to achieve the same atomization quality in terms of drop size. However, sprays of TPO and DO blends have shown that higher TPO content will produce a less uniform spray.

KEYWORDS: Brazil. Pyrolysis. Tires. Tire pyrolysis oil. Energy self-sufficiency. Atomization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de publicações registradas em Scopus e *Web of Science* (WoS) para a combinação de palavras: *pyrolysis* & *tire/tyre*..... 19

Figura 2 – Número de publicações no Brasil registradas em Scopus e WoS para a combinação de palavras: *pyrolysis* & *tire/tyre*..... 20

Figura 3 – Evolução da relação reserva/produção de petróleo no Brasil..... 23

Figura 4 – Geração, sistemas de gestão e rotas de reciclagem de pneus inservíveis por território..... 30

Figura 5 – Classe e quantidades porcentuais dos pneus fabricados no Brasil de 2006 a 2016..... 33

Figura 6 – Pneus fabricados e importados no Brasil de 2009 a 2018..... 34

Figura 7 – Pneus exportados e enviados a montadoras no Brasil de 2009 a 2018..... 35

Figura 8 – Tecnologias aplicadas para dar destino aos pneus inservíveis coletados no Brasil..... 37

Figura 9 – Fórmulas estruturais das borrachas: (a) natural, (b) estireno-butadieno e (c) polibutadieno..... 41

Figura 10 – Pirólise de uma partícula de pneu e produtos resultantes..... 46

Figura 11 – Efeito compensatório entre *E* e *A* dos principais componentes do pneu..... 50

Figura 12 – Curvas das taxas de degradação da borracha estireno-butadieno (BEB) e borracha polibutadieno (BP), em diferentes taxas de aquecimento..... 51

Figura 13 – Taxas de degradação a 10 K/min: (a) parte lateral e (b) banda de rodagem do pneu..... 52

Figura 14 – Curvas das taxas de degradação para diferentes biomassas vegetais: (a) bagaço de cana, (b) casca de arroz, (c) madeira conífera e (d) madeira folhosa..... 53

Figura 15 – Curva de degradação do material volátil no pneu e em biomassas vegetais.. 54

Figura 16 – Mecanismos da pirólise do pneu propostos por: (a) Miranda *et al.* (2013), (b) Olazar *et al.* (2008) e (c) Menares *et al.* (2020)..... 58

Figura 17 – Evolução dos produtos da pirólise do pneu em função: (a) temperatura e (b) tempo..... 59

Figura 18 – Rendimentos mássicos em função da temperatura obtidos de (a) diferentes tipos de reatores do (b) negro de fumo, (c) GPP e (d) OPP..... 61

Figura 19 – Compilação de dados experimentais na faixa de temperatura de 698 a 848 K: (a) composição elementar e (b) PCS do negro de fumo de pneu..... 63

Figura 20 – Calor específico do negro de fumo de biomassa vegetal e do grafito..... 65

Figura 21 – Compilação de dados experimentais na faixa de temperatura de 698 a 848 K: (a) composição elementar e (b) PCS do OPP..... 70
Figura 22 – Fórmulas estruturais: (a) terc-butil-benzeno e (b) fenilbenzeno..... 81
Figura 23 – Calor especifico do fenilbenzeno calculado pelo MCG..... 83
Figura 24 – Distribuição de tamanhos de gotas de um spray..... 84
Figura 25 – Suavizado da distribuição de valores dos diâmetros de gotas de um spray: (a) função densidade e (b) função distribuição acumulada..... 86
Figura 26 – Influência de $\overline{x}$ e δ : (a) distribuição acumulada e (b) função densidade de R-R..... 88
Figura 27 – Influência de b : (a) distribuição acumulada e (b) função densidade de N-T. 91
Figura 28 – Influência de δ : (a) distribuição acumulada e (b) função densidade de L-N 93
Figura 29 – Extração de petróleo em terra e óleo combustível produzido no Brasil..... 97
Figura 30 – Volume de óleo combustível de xisto produzido no Brasil..... 98
Figura 31 – Sistema de pirólise de pneus..... 100
Figura 32 – Volume de controle de análise termodinâmico..... 104
Figura 33 – Volume de controle utilizado para avaliar a autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus..... 107
Figura 34 – Fotografia do óleo pirolítico de pneus (OPP) e do óleo diesel S10 (OD)..... 110
Figura 35 – Densímetro digital DDM 2911 da *Rudolph Research Analytical*..... 112
Figura 36 – (a) Viscosímetro de Ubbelohde e (b) termostato LAUDA serie PV 15..... 113
Figura 37 – Formação de gotas no estalagmômetro de Traubé..... 115
Figura 38 – Sistema IKA C1..... 116
Figura 39 – Balança analítica da QUIMIS..... 117
Figura 40 – Termostato IKA KV 600..... 117
Figura 41 – Projeto e atomizador Y-*jet* de 50 kW..... 118
Figura 42 – Velocidade de entrada do ar na entrada da câmara de mistura..... 120
Figura 43 – Bancada de caracterização de sprays e sistema Spraytec 10 K..... 121
Figura 44 – Região de medição da distribuição e frequência de tamanhos de gota do spray..... 122
Figura 45 – Diâmetros representativos Dv[10], Dv[50], Dv[90] e SMD para uma distância a jusante do bico injetor de z = 50 mm e pressão de injeção de 5 kgf/cm²..... 123
Figura 46 – Eficiência de ajuste de dados experimentais: (a) função de distribuição acumulada de volume e (b) distribuição de frequência volumétrica..... 125

Figura 47 – Matéria prima disponível por ano e porcentagem de pneus coletados..... 128
Figura 48 – Volume potencial de OPP e OC de xisto produzido no Brasil..... 129
Figura 49 – Representação porcentual do volume potencial de OPP em relação do volume de OC produzido e do volume de extração de petróleo em terra (*onshore*) no Brasil..... 130
Figura 50 – Volume potencial de OPP e volume de extração de petróleo em Maranhão, Ceará e Alagoas..... 131
Figura 51 – Composição volumétrica do GPP na faixa de temperatura de 698 a 848 K.... 132
Figura 52 – Demanda de energia do processo de pirólise de pneus e entalpias específicas do pneu e dos produtos de pirólise..... 134
Figura 53 – Calor requerido pelo processo de pirólise de pneus considerando perdas de calor no processo..... 135
Figura 54 – (a) PCS e (b) PCI do GPP: dados experimentais (○) e valores estimados pelo modelo de equilíbrio químico modificado (—)..... 136
Figura 55 – Comparação entre o calor requerido pelo processo de pirólise de pneus e o calor liberado na queima do GPP..... 137
Figura 56 – Fração mássica queimada do GPP para satisfazer a demanda energética do processo de pirólise de pneus..... 138
Figura 57 – Formação de depósitos sólidos na mistura de OPP e OD..... 141
Figura 58 – Medidas do (a) Poder calorífico superior, (b) massa específica, (c) viscosidade cinemática e (d) tensão superficial das misturas OPP-OD..... 143
Figura 59 – Diâmetro médio de massa dos sprays de CROPP, CEOPP, CEOPP1, CEOPP2 e OD utilizando um atomizador Y-*jet* de 50 kW..... 144
Figura 60 – Distribuição de tamanho de gota do spray de OPP gerado com atomizador Y-*jet*-35 kW: (a) frequência acumulada, (b) função densidade e (c) função densidade padronizada..... 146
Figura 61 – Frequência acumulada e função densidade das misturas OPP-OD: (a) 2% OPP, (b) 5% OPP e (c) 10% OPP..... 148
Figura 62 – Função densidade padronizada da distribuição de tamanhos de gota do spray de mistura OPP-OD com 2% de OPP..... 149
Figura 63 – Funções densidade padronizadas do spray de OPP e OPP-OD: (a) RAL=0,060, (b) RAL=0,080, (c) RAL=0,100, (d) RAL=0,125, (e) RAL=0,250 e (f) RAL=0,350..... 150
Figura 64 – Função densidade dos sprays gerados a RAL=0,050, 0,060 e 0,350..... 151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Combinações de palavras de busca nas plataformas *Scopus* e WoS..... 21

Tabela 2 – Distribuição do enxofre do pneu nos seus produtos de pirólise..... 38

Tabela 3 – Pneus destinados ao processo de pirólise em diferentes países..... 39

Tabela 4 – Composição típica de um pneu..... 40

Tabela 5 – Composição elementar (% massa) e PCS (kJ/kg) do pneu..... 42

Tabela 6 – Porcentagem mássica de umidade (U), material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinza (A) do pneu..... 43

Tabela 7 – Porcentagem mássica de umidade (U), material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinza (A) de biomassas vegetais..... 44

Tabela 8 – Compostos degradáveis com a temperatura do pneu..... 45

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos da borracha natural para diferentes taxas de aquecimento..... 48

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos da borracha estireno-butadieno para diferentes taxas de aquecimento..... 48

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da borracha polibutadieno para diferentes taxas de aquecimento..... 49

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos do óleo de processo para diferentes taxas de aquecimento..... 49

Tabela 13 – Valores experimentais da composição, em base volumétrica, do GPP na faixa de temperatura de 698 a 848 K..... 66

Tabela 14 – Valores calculados e compilados da literatura do PCS do gás de pirólise de pneu..... 68

Tabela 15 – Especificações dos óleos combustíveis no Brasil e algumas propriedades do OPP..... 72

Tabela 16 – Número de componentes identificados no OPP..... 74

Tabela 17 – Contribuição de grupos para o cálculo de $h_f^0(298\,K)$ do terc-butil-benzeno..... 82

Tabela 18 – Contribuição de grupos para o cálculo de $c_p^o(T)$ do fenilbenzeno..... 82

Tabela 19 – Diâmetros médios e campos de aplicação..... 85

Tabela 20 – Valores assumidos da composição elementar e rendimento mássico do pneu e seus produtos de pirólise na temperatura de 698K a 848K..... 101

Tabela 21 – Especificações da vidraria utilizada na preparação das misturas OPP-OD..... 111

Tabela 22 – Constantes do viscosímetro capilar de diluição de Ubbelohde..... 114

Tabela 23 – Dados fornecidos pelo sistema Spraytec 10K para o teste $z = 50$ e $y = 8$..... 124

Tabela 24 – Condições de operação e tamanhos de gota do spray de OPP..... 126

Tabela 25 – Condições de operação e tamanhos de gota do spray da mistura OPP-OD (2%OPP)..... 126

Tabela 26 – Condições de operação e tamanhos de gota do spray da mistura OPP-OD (5%OPP)..... 127

Tabela 27 – Condições de operação e tamanhos de gota do spray da mistura OPP-OD (10%OPP)..... 127

Tabela 28 – Entalpias específicas do pneu e dos seus produtos de pirólise..... 133

Tabela 29 – Medidas das propriedades de atomização do OPP..... 139

Tabela 30 – Correlações obtidas do ajuste dos valores experimentais do PCS, massa específica, viscosidade e tensão superficial..... 142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANIP	Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos
ANP:	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEB	Borracha estireno-butadieno
BN	Borracha natural
BP	Borracha polibutadieno
BS	Borracha sintética
Ce	Celulose
CEOPP	Óleo pirolítico de pneus centrifugado
CEOPP1	CEOPP exposto ao ambiente por três dias
CEOPP2	CEOPP exposto ao ambiente por vinte dias
CF	Carbono fixo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CROPP	OPP cru
CZ	Cinza
ETRMA	*European Tyre and Rubber Manufacturers' Association*
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FENABRAVE	Federação Nacional da Distribuição de Veículos Automotores do Brasil
GPP	Gás de pirólise de pneus
He	Hemicelulose
I	Componente intermediário
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
LCPE	Laboratório de Combustão Propulsão e Energia
Li	Lignina
L-N	Log-Normal
L-S	Limite Superior
MCG	Método de Contribuição de Grupos
MV	Material volátil
NF	Negro de fumo
NIST	*National Institute Standars and Technology*

N-T	Nukiyama-Tanasawa
OC	Óleo combustível
OCA1	Óleo combustível de alto conteúdo de enxofre e baixa viscosidade
OCA2	Óleo combustível de alto conteúdo de enxofre e alta viscosidade
OCB1	Óleo combustível de baixo conteúdo de enxofre e baixa viscosidade
OCB2	Óleo combustível de baixo conteúdo de enxofre e alta viscosidade
OCTE	Óleo combustível substituto do gás natural em turbinas geradoras de eletricidade
OD	Óleo diesel
OP	Óleo de processo ou óleo extensor
OPP	Óleo pirolítico de pneus ou óleo de pirólise de pneus
OPP-OD	Mistura de OPP e OD
OTR	*Off the road*
P	Pneu
R/P	Indicador Reserva-Produção
REP	Responsabilidade Estendida ao produtor e importador
R-R	Rosin-Ramler
SMD	Diâmetro médio de Sauter
TDF	*Tire derived fuel*
U	Umidade
Vo	Volátil
WBCSD	*World Business Council for Sustainable Development*
WoS	*Web of Science*

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Massa de pneus enviados a montadoras de veículos
a	Número de átomos-grama
c_p^o	Calor específico no estado padrão (1 atm)
DMM , $Dv[50]$	Diâmetro médio de massa ou de volume
E	Massa de pneus exportados
E_a	Energia de Ativação
F	Massa de pneus fabricados
$G_{sistema}$	Energia livre de Gibbs de uma mistura de gases
$\bar{g}_f^o$	Energia livre de Gibbs molar no estado padrão (1 atm)
h^o	Entalpia específica no estado padrão (1 atm)
h_f^o	Entalpia de formação específica no estado padrão (1 atm)
$\bar{h}_f^o$	Entalpia de formação molar no estado padrão (1 atm)
Im	Massa de pneus importados
k	Fator multiplicativo de correção
L	Função de Lagrange
$\dot{m}$	Vazão mássica
m	Massa
n	Número de mols
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PM	Massa molecular
$\dot{Q}$	Calor trocado por unidade de tempo
RAL	Razão de vazões mássicas de ar e combustível
R	Constante universal dos gases
R^2	Coeficiente de determinação
s	Ordem da reação
T	Temperatura
U	Velocidade do ar
$\dot{W}$	Trabalho por unidade de tempo

$\overline{x}$	Tamanho de partícula característico
x_{qp}	Diâmetro médio representativo de ordem q e p
x_{32}, *SMD*	Diâmetro médio de Sauter
x	Fração mássica
y	Fração molar
Z	Fator pré-exponencial

Letras gregas

β	Taxa de aquecimento
δ	Fator de distribuição de uniformidade
Γ	Função Gamma
ρ	Massa específica
v	Viscosidade cinemática
τ	Tensão superficial
λ	Multiplicador de Lagrange
κ	Razão de calores específicos

Lista de subscritos

i	Espécies elementares (C, H, N, S, O)
j	Componente de uma mistura de gases
$prod$	Produtos
$reag$	Reagentes
r	Grupo molecular
$piro$	Pirolise
$prod-piro$	Produtos da pirólise de pneus
$comb-prod$	Produtos da combustão

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	19
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	19
1.2	OBJETIVOS	24
1.3	CONTRIBUIÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA	24
1.4	DELIMITAÇÃO DO ASSUNTO DA PESQUISA	25
1.5	ESTRUTURA DO TRABALHO	26
2	**PNEUS INSERVÍVEIS NO MUNDO**	28
2.1	PNEUS INSERVÍVEIS GERADOS, SISTEMAS DE GESTÃO E ROTAS DE RECICLAGEM	28
2.2	SITUAÇÃO DOS PNEUS NO BRASIL	32
2.2.1	**Pneus fabricados e importados**	32
2.2.2	**Pneus exportados e enviados a montadoras de veículos**	35
2.2.3	**Destino dos pneus inservíveis no Brasil**	36
3	**PIRÓLISE COMO TECNOLOGÍA DE RECICLAGEM DE PNEUS INSERVÍVEIS**	39
3.1	O PNEU COMO BIOMASSA ENERGÉTICA ATRATIVA	40
3.1.1	**Composição do pneu**	40
3.1.2	**Pirólise do pneu**	45
3.2	PRODUTOS DE PIRÓLISE DE PNEU	56
3.2.1	**Produto sólido da pirólise de pneus: negro de fumo**	62
3.2.2	**Produto gasoso da pirólise de pneus: gás de pirólise de pneu**	65
3.2.3	**Produto líquido da pirólise de pneus: óleo de pirólise de pneu**	69
4	**FUNDAMENTOS TEÓRICOS**	75
4.1	FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA O ESTUDO TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE PNEU	75
4.1.1	**Composição química de um composto**	76
4.1.2	**Composição química de uma mistura de compostos**	76
4.1.3	**Entalpia específica de um composto**	79
4.1.4	**Entalpia específica de uma mistura de gases ou vapores ideais**	83
4.2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA O ESTUDO ESTATÍSTICO DO SPRAY DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEU	84
4.2.1	**Equação de Rosin-Ramler (R-R)**	87
4.2.2	**Equação de Nukiyama-Tanasawa (N-T)**	89
4.2.3	**Equação Log-Normal (L-N)**	92
4.2.4	**Equação de Limite Superior (L-S)**	94
5	**MATERIAIS E MÉTODOS**	96

5.1 VIBILIDADE DE PRODUÇÃO DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS NO BRASIL 96

5.1.1 Matéria prima disponível e produção potencial de óleo pirolítico de pneus 96

5.1.2 Demanda de energia e autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus 99

5.1.2.1 Calor requerido pelo processo de pirólise de pneus 103

5.1.2.2 Autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus 106

5.2 SPRAY DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEU PRODUZIDO NO BRASIL 110

5.2.1 Combustíveis de estudo 110

5.2.2 Misturas de óleo pirolítico de pneus e óleo diesel (OPP-OD) 111

5.2.3 Equipamentos de caracterização de combustíveis 112

5.2.3.1 Densímetro de laboratório digital 112

5.2.3.2 Viscosímetro capilar de Ubbelohde 113

5.2.3.3 Estalagmômetro de Traubé 114

5.2.3.4 Bomba Calorimétrica IKA C1 116

5.2.4 Avaliação da qualidade do spray 118

5.2.4.1 Diâmetro médio de massa 119

5.2.4.2 Distribuição de tamanhos de gota 120

6 RESULTADOS 128

6.1 RESULTADOS DA VIBILIDADE DE PRODUÇÃO DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEU NO BRASIL 128

6.1.1 Massa de pneus inservíveis disponíveis e volume potencial de óleo pirolítico no Brasil 128

6.1.2 Resultados da demanda de energia e autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus 131

6.2 RESULTADOS DA QUALIDADE DO SPRAY DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEU PRODUZIDO NO BRASIL 138

6.2.1 Propriedades de atomização do OPP produzido no Brasil 139

6.2.2 Propriedades de atomização das misturas OPP-OD 140

6.2.3 Qualidade do spray de OPP gerado com um atomizador Y-*jet* 144

7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS 153

REFERÊNCIAS 156

APÊNDICE A 170

APÊNDICE B 178

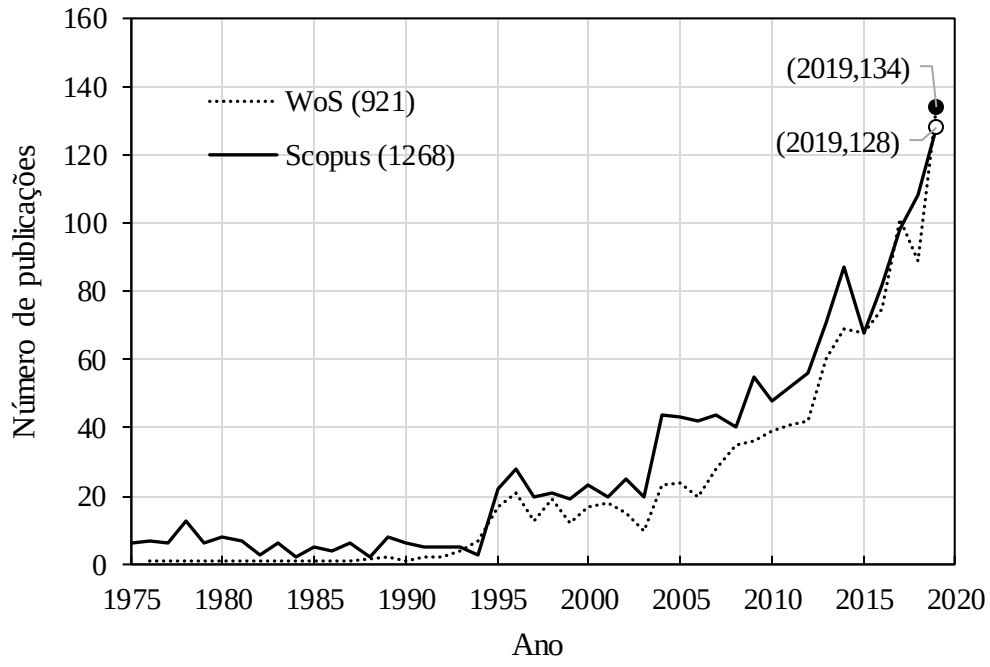
APÊNDICE C 185

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Produtos como pneus constituem um problema crucial para o ambiente, dado que a demanda mundial de pneus cresce cerca de 4,3% a cada ano (MACHIN *et al.*, 2017) e sua eliminação ambientalmente correta continua sendo tema de pesquisa. A pirólise vem sendo estudada como opção de eliminação correta de pneus inservíveis, e o número de publicações evidencia essa tendência, conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Número de publicações registradas em Scopus e *Web of Science* (WoS) para a combinação de palavras: *pyrolysis* & *tire/tyre*

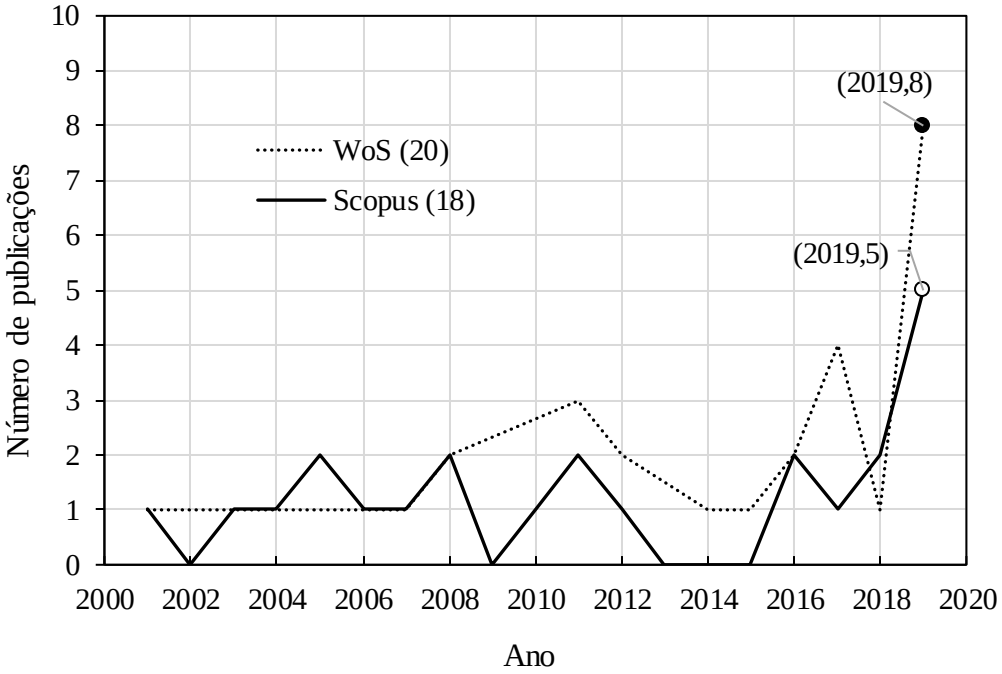


Fonte: Banco de dados Scopus e WoS (ano base: 1975-2019).

A Figura 1 mostra que a produção científica na área de pirólise cresceu exponencialmente nos últimos 40 anos, sendo liderada pela China (15,7% do total) e Espanha (12,5% do total). No caso da China, pode se dever à grande quantidade de pneus inservíveis gerados por ano, a qual atingiu os 10,3 milhões de toneladas em 2017 (WBCSD, 2018). Por outro lado, o Brasil, que pertence aos 10 países que mais pneus inservíveis geram por ano (IBAMA, 2019; WBCSD, 2018), posicionou-se em 2019, segundo Scopus, no 18º lugar dos países com maior número de publicações na área. No entanto, em 2019 superou o número de publicações do ano anterior,

que permaneceu quase constante nesses últimos 15 anos, oscilando entre 1 e 4 publicações por ano, conforme Figura 2.

Figura 2 – Número de publicações no Brasil registradas em Scopus e WoS para a combinação de palavras: *pyrolysis & tire/tyre*



Fonte: Banco de dados Scopus e WoS (ano base: 2001-2019).

No Brasil, a tecnologia de pirólise apareceu recentemente em 2012, no relatório anual de pneumáticos de 2013 (IBAMA, 2013), como tecnologia para dar destino correto aos pneus inservíveis, sendo destinados, nesse ano, apenas 0,1% dos pneus coletados. Atualmente, a empresa de cimento POLIMIX utiliza a tecnologia de pirólise à escala industrial e dá destino a 30 mil toneladas de pneus por ano (POLIMIX, 2020).

Os produtos de pirólise de pneus são formados por três fases: liquida, gasosa e sólida. A fração liquida é chamada de óleo pirolítico de pneus (OPP) e tem atraído o interesse da comunidade científica por seu elevado poder calorífico (~42 MJ/kg) e baixa viscosidade (~4 cSt), comparável ao óleo diesel. Essas características motivam o estudo experimental do seu uso como combustível alternativo em fornos (WILLIAM *et al.*, 1998; GAMBOA, 2016), caldeiras (CONTRERAS *et al.*, 2016) e motores de ignição por compressão (VIHAR *et al.*, 2017; SHARMA e MURUGAN, 2015; DOGAN *et al.*, 2012). Além disso, o OPP apresenta-se como uma fonte de matéria prima, pois é uma mistura de compostos orgânicos de 5 a 21 carbonos (ALVAREZ *et al.*, 2017), os quais podem ser separados em diferentes frações,

parecidas ao óleo diesel e gasolina (AYANOGLU e YUMRUTAS, 2016). Por outro lado, o gás de pirólise de pneus (GPP) é uma fonte atrativa de energia que pode suprir a demanda de energia do processo de pirólise, devido a seu alto poder calorífico de cerca de 44 MJ/kg (AKKOUCHE *et al.*, 2017). No caso do produto sólido, conhecido como *char* ou negro de fumo (NF), seu poder calorifico deve ser enfatizado, embora seja menor que do pneu original, pode ser comparado ao do carvão de boa qualidade (DIEZ *et al.*, 2004).

Na literatura pode ser encontrada extensa informação sobre a produção de OPP a partir do processo de pirólise tradicional (AYLON *et al*., 2010; LOPEZ *et al*., 2011; BANAR *et al*., 2012; RAJ *et al*., 2013; LOPEZ *et al*., 2017). Alguns pesquisadores (AHOOR e ZANDI, 2014; LI *et al*., 2016; LUO e FENG, 2017; KORDOGHLI *et al*., 2017; SANAHUJA *et al*., 2018) conseguiram aumentar a produção e melhorar as propriedades físico químicas do OPP com a introdução de catalisadores. Também, a co-pirólise do pneu com materiais como sementes de uva (SANAHUJA *et al*., 2018), óleos residuais (SIVA *et al*, 2013), casca de coco (ABNISA e DAUD, 2015) e carvão betuminoso (BICAKOVA e STRAKA, 2016) foram estudados. Contudo, alguns tópicos importantes vêm sendo ignorados como o potencial de produção, a demanda energética do processo, a autossuficiência energética da pirólise de pneus e a qualidade de atomização do óleo pirolítico produzido. A Tabela 1 mostra resultados de busca no banco de dados de Scopus e WoS desses tópicos.

Tabela 1 – Combinações de palavras de busca nas plataformas *Scopus* e WoS

Combinação de palavras	**Número de publicações**	
	Scopus	**WoS**
“Tire/tyre fuel” & “Potential production” & “Pyrolysis”	0	0
“Tire/tyre oil” & “Potential production” & “Pyrolysis”	0	0
“Tire/tyre pyrolysis/pyrolytic oil” & “Potential production”	0	0
"Heat for pyrolysis" & "Tyre/tire"	1	1
“Pyrolysis" & "tire/tyre" & "Energy self-sufficiency”	1	1
"Pyrolysis" & “Tire/tyre" & "Atomization"	2	2
"Tire/tyre pyrolysis oil" & "Atomization"	1	1

Fonte: Baseado em dados compilados de WoS e Scopus (ano base: 1975-2019).

Os resultados de busca revelam o declarado anteriormente. A publicação identificada para o calor requerido pela pirólise de pneus (*heat for pyrolysis & tire/tyre*) correspondeu ao trabalho de Wey e colaboradores (1995) intitulado *The autothermal Pyrolysis of waste tires*. O termo auto térmico foi utilizado, pois uma certa quantidade de oxigênio foi suprida no interior do reator para provocar a oxidação parcial de parte dos vapores liberados na pirólise e assim

fornecer o calor requerido pelo sistema. Contudo, a quantidade de calor requerida pelo sistema não foi quantificada. No caso da combinação de palavras *pyrolysis & tire/tyre & energy self-sufficiency*, a publicação correspondeu a um artigo de revisão publicada por Antoniou *et al*. (2014). Finalmente, as duas últimas linhas da Tabela 1 mostram que existe deficiência no estudo da atomização do OPP, pois os dois trabalhos identificados (CHUMPITAZ *et al*., 2019 e SELJAK *et al*., 2014) abordam o problema de forma superficial, realizando medidas, no caso de Chumpitaz *et al*. (2019), apenas do diâmetros médio de Sauter e diâmetro médio de massa do spray de OPP.

O futuro da tecnologia de pirólise como alternativa de reaproveitamento e eliminação de pneus inservíveis no Brasil, que possui acima de 200 milhões de habitantes, torna-se possível se matéria prima suficiente existir para a produção de óleo pirolítico. Além disso, avaliar se o processo de pirólise de pneus é energeticamente autossuficiente aumenta a possibilidade de manter tal tecnologia ao longo do tempo. Outro aspecto é a qualidade e aplicabilidade do combustível alternativo produzido, que deve ser adequado o suficiente, ao ser comparado com os combustíveis tradicionais.

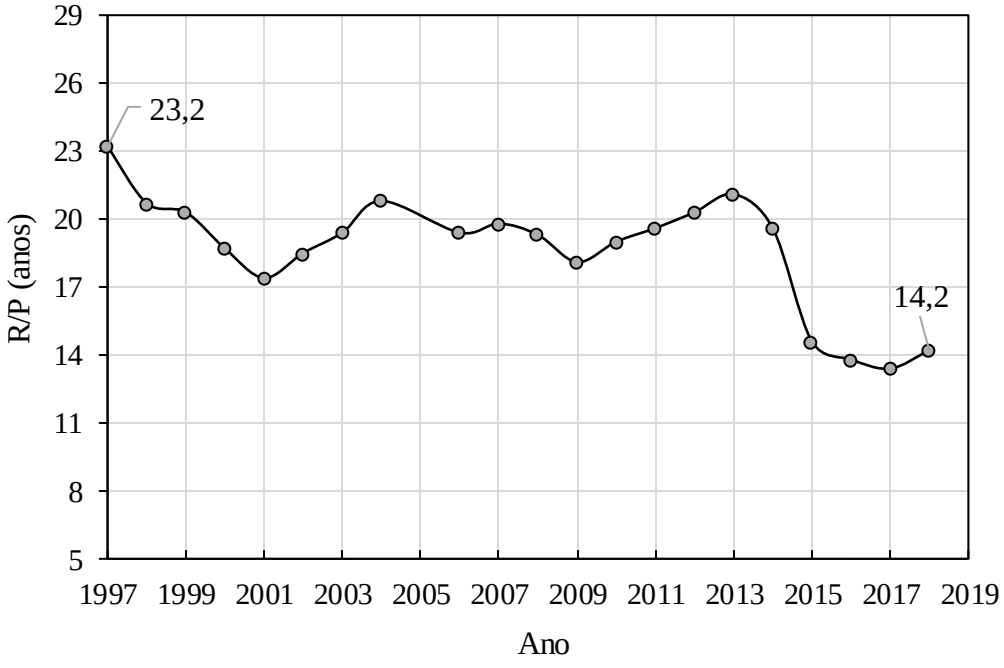
Na atualidade, não existe uma estimativa sobre a quantidade de calor requerida pelo processo de pirólise de pneus, sendo que os esforços têm sido concentrados na pirólise de outros tipos de biomassa, conforme pode ser constatado em Yang *et al.* (2013) Daugaard e Brown (2003) e Reed e Gaur (1997). A complexa natureza do pneu, devido aos processos associados à sua manufatura, leva a maiores gastos energéticos na sua pirólise em relação às outras biomassas. Essa desvantagem é compensada pelo elevado poder calorífico inferior que possui a fase gasosa de pirólise do pneu frente ao gás de pirólise de biomassas, com poderes caloríficos entre 15 MJ/kg e 18 MJ/kg (NEVES *et al*., 2011).

Por outro lado, a avaliação da qualidade e aplicabilidade do OPP tem sido focada principalmente ao desempenho de equipamentos térmicos alimentados com OPP (VIHAR *et al*., 2017), misturas de OPP-óleo diesel (FRIGO *et al*., 2014) e OPP-biodiesel (SHARMA e MURUGAN, 2015), tendo sido o processo de atomização do OPP, ignorado. A eficiência da combustão de um combustível líquido em equipamentos como: fornos, caldeiras de geração de vapor, motores de combustão interna, câmaras de combustão de turbinas a gás, motores de foguete, está sujeita à qualidade de sua atomização. A atomização de um líquido é alcançada por meio de dispositivos chamados de atomizadores, nebulizadores, injetores ou *nozzles*. No caso dos queimadores de forno, utilizam-se principalmente os atomizadores de pressão e duplo fluido (MULLINGER e JENKINS, 2008).

O estudo do fenômeno de atomização pode ser abordado utilizando modelos fluidodinâmicos apoiados na simulação computacional, mas pode ser tratado também desde a metodologia da análise dimensional, uma vez que os parâmetros característicos do spray sejam definidos. Um desses parâmetros é o diâmetro representativo de gota do spray, o qual possui diferentes definições segundo a aplicação. Em geral, o diâmetro de gota de um spray é uma variável aleatória, pois em um spray existe uma distribuição de gotas de diferentes tamanhos, porém, é possível descrever tal distribuição por meio de funções de distribuição como: Rosin-Ramler, Nukiyama-Tanasawa, Log-Normal ou Limite Superior (MUGELE e EVANS, 1951). Essas funções permitem descrever a distribuição de gotas a partir de dois ou três parâmetros estatísticos para depois serem utilizados na simulação da combustão do liquido.

Além do descrito acima, o óleo pirolítico de pneus como combustível alternativo pode contribuir na preservação da vida útil dos recursos não renováveis e no aumento do indicador "reserva-produção (R/P)" no Brasil. O indicador R/P representa o tempo no qual uma determinada reserva chegaria à exaustão, caso sua produção continuasse constante ao longo do tempo (NETO *et al.*, 2005), sendo as reservas de petróleo quantificadas por esse fator. A evolução do indicador R/P do petróleo nos últimos 20 anos no Brasil é apresentada na Figura 3, a qual foi elaborada de dados coletados dos Anuários Estatísticos Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 1998 a 2019 (ANP, 1998-2019).

Figura 3 – Evolução da relação reserva/produção de petróleo no Brasil



Fonte: Elaborado a partir dos dados dos Anuários estatísticos publicados pela ANP (1998 a 2019).

A tendência do indicador R/P é naturalmente decrescente, por se tratar o petróleo, de um recurso esgotável. Embora, novas reservas de petróleo tenham sido descobertas (petróleo do pré-sal), a tendência decrescente do R/P continuará com o tempo, pelo que novas fontes alternativas devem ser estudadas e impulsadas como a produção de OPP, a qual permite a recuperação dos compostos utilizados na manufatura de pneus, entre eles, os derivados de petróleo.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Determinar a viabilidade de produção de óleo pirolítico de pneu inservível no Brasil e estudar a qualidade do spray de óleo pirolítico de pneu.

Objetivos específicos

O objetivo geral deste trabalho será alcançado pelo desenvolvimento dos objetivos específicos a seguir:

1. Determinar a quantidade potencial de matéria prima (pneus inservíveis) disponível no Brasil para a produção de óleo pirolítico de pneu.
2. Estimar a quantidade volumétrica anual de óleo pirolítico de pneu produzido no Brasil.
3. Determinar teoricamente a quantidade de calor requerida pelo processo de pirólise de pneus, a partir de dados experimentais publicados na literatura especializada.
4. Avaliar a autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus.
5. Medir as principais propriedades de atomização do óleo pirolítico de pneu, isto é, poder calorífico, massa específica, viscosidade cinemática e tensão superficial.
6. Avaliar a qualidade do spray de óleo pirolítico de pneu.

1.3 CONTRIBUIÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O presente trabalho propõe estabelecer uma base teórica experimental que permita impulsar a produção do óleo pirolítico de pneus no Brasil. O conhecimento do potencial

quantitativo do óleo pirolítico de pneu facilitará às instituições interessadas obter informação detalhada sobre a oportunidade de produção do combustível alternativo no Brasil.

Por outro lado, a análise termodinâmica do processo de pirólise de pneus, focada na produção de óleo pirolítico de pneus, fornece um valor estimado da quantidade de calor requerido, cujo valor é de grande importância em estudos de engenharia. Na literatura existe informação desse valor apenas para biomassas vegetais, sendo nula a informação para o caso do pneu (vide Tabela 1). Adicionalmente, determinar o calor requerido permite avaliar a autossuficiência energética do processo, por meio da comparação de tal quantidade, com a energia que pode fornecer a queima do gás de pirólise obtido na pirólise do pneu.

Outra contribuição do trabalho é o estudo do processo de atomização do óleo pirolítico de pneu, o qual tem sido ignorado durante seu uso como combustível alternativo em equipamentos térmicos que possuem um sistema de atomização. O estudo de atomização fornece informação detalhada sobre as características que possui o *spray* de óleo pirolítico antes da sua queima. Além disso, permite estabelecer a qualidade de atomização alcançada pelo combustível. Por outro lado, as funções de distribuição para o diâmetro de gota do spray fornecem uma ferramenta para a simulação do processo de atomização do óleo pirolítico de pneu e, consequentemente, do desempenho dos equipamentos alimentados com óleo pirolítico de pneu.

1.4 DELIMITAÇÃO DO ASSUNTO DA PESQUISA

O estudo está focado ao caso específico do Brasil, pois dispõe de um grande número de fabricas de pneus (20 fábricas). A viabilidade de produção de óleo pirolítico de pneu aplica apenas para o território brasileiro, podendo não ser viável em outros países.

A estimativa de matéria prima disponível e a quantidade potencial de óleo pirolítico de pneus está baseada em dados publicados em revistas especializadas. Os valores obtidos estão sujeitos às amostras consideradas como representativas para o estudo, isto é, as médias amostrais calculadas dos dados publicados coletados.

O valor estimado para o calor requerido pelo processo de pirólise de pneus foi realizado de uma análise termodinâmica, considerando um processo de pirólise idealizado e levado em condições de pressão atmosférica. Os dados requeridos para a análise foram eminentemente experimentais e obtidos de dados publicados. No entanto, testes experimentais são requeridos para validar os resultados e ajustar as equações utilizadas, pois no processo real de pirólise diversos fatores contaminam o processo ideal de pirólise.

O fenômeno de atomização é estudado para uma amostra de óleo pirolítico de pneu obtida de uma doação da empresa POLIMIX AMBIENTAL que processa 30 mil toneladas de pneus por ano. As distribuições de tamanho de gota para o spray de OPP foram construídas a partir dos dados publicados por Chumpitaz (2016) na sua tese de mestrado, que atomizou OPP obtido da empresa POLIMIX, utilizando um atomizador de duplo fluido tipo Y-*jet*.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi organizado em 4 partes principais, integradas pelos seguintes capítulos.

Parte I – Introdução e revisão bibliográfica

Capítulo 1: composto pela presente introdução, na qual são descritos a contextualização, objetivos, contribuição, delimitação e estrutura do trabalho.
Capítulo 2: apresenta informação detalhada sobre a geração, sistemas de gestão e rotas de reciclagem de pneus inservíveis em diferentes partes do mundo, destacando o Brasil. O capitulo também contém informação da situação atual dos pneus no Brasil, que vai desde sua origem (fabricados, importados, exportados e enviados a montadoras) até seu destino final após ter culminado seu tempo de vida útil (tecnologias de reciclagem).
Capítulo 3: Uma ampla informação da degradação do pneu é compilada, a qual é comparada com a degradação de algumas biomassas vegetais. Adicionalmente, uma coleta de dados experimentais relacionados aos produtos de pirólise de pneus é apresentada.

Parte II – Fundamentos teóricos

Capítulo 4: apresenta os conceitos energéticos requeridos para realizar a análise termodinâmica do processo de pirólise de pneus. Também, uma descrição das principais equações de distribuição aplicadas ao estudo de sprays é exposta.

Parte III – Materiais e Métodos

Capítulo 5: fornece a metodologia seguida para estimar a geração de pneus inservíveis (matéria prima) e produção potencial de óleo pirolítico de pneu no território brasileiro. Além disso, a

descrição da análise termodinâmica aplicada a um processo idealizado de pirólise de pneus é realizada, com o intuito de calcular a energia requerida pelo processo de pirólise. Também, os procedimentos, para avaliar a autossuficiência energética da pirólise de pneus por meio da queima do gás de pirólise de pneus, são apresentados. No referente à atomização do OPP, os equipamentos de caracterização de combustíveis são descritos, como também os dados experimentais coletados da literatura e a equação de distribuição escolhida para estudar a qualidade do spray de OPP.

Parte IV – Resultados, Discussões e Conclusões

Capítulo 6: apresenta os resultados da viabilidade de produção de OPP no Brasil, sendo apresentados: matéria prima disponível, potencial de produção de OPP, requerimento de energia e autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus. Apresenta-se também, as medidas das principais propriedades de atomização do OPP, e os resultados da avaliação da qualidade do spray de OPP gerado com um atomizador Y-*jet*.

Capítulo 7: as conclusões são apresentadas, consequência dos resultados e discussões desta tese.

2 PNEUS INSERVÍVEIS NO MUNDO

O foco deste capítulo é mostrar a situação atual da geração, recuperação e sistemas de gestão de pneus inservíveis em diferentes partes do mundo, destacando o Brasil.

2.1 PNEUS INSERVÍVEIS GERADOS, SISTEMAS DE GESTÃO E ROTAS DE RECICLAGEM

Os pneus inservíveis têm um destino diferente, dependendo das políticas de cada país, para sua eliminação correta. Diferentes sistemas de gestão são aplicados, os quais podem ser classificados em três formatos:

- **Responsabilidade estendida ao produtor (REP),** a responsabilidade de coletar e garantir o tratamento dos pneus inservíveis é imposta aos atores que colocam novos pneus no mercado (fabricantes de pneus e importadores) por meio de uma taxa ecológica.

- **Responsabilidade do governo financiada por meio de taxas (sistema de taxas),** a responsabilidade recai sobre o estado e a cobrança e recuperação são financiadas por um imposto sobre a produção, que é repassado ao consumidor.

- **Sistema de livre mercado,** a legislação estadual ou federal pode definir planos de ação ou obrigações de ter um plano de gestão de pneus inservíveis, porém a responsabilidade (taxa ecológica) não é imposta a determinados atores.

Além dos três principais sistemas de gestão de pneus inservíveis, existem sistemas híbridos que resultam da aplicação de mais de um dos sistemas descritos. O Canadá, por exemplo, aplica um sistema híbrido que consiste de exigências básicas no nível federal, programas de reciclagem administradas por organizações sem fins lucrativos regulados no nível de província/território e impostos cobrados em pneus novos comprados, isto é, um sistema misto entre o sistema de taxas e de livre mercado.

Por outro lado, de acordo com o *World Business Council for Sustainable Development*, no reporte de 2018 (WBCSD, 2018), as principais rotas de reciclagem aplicadas no mundo para a recuperação e eliminação de pneus inservíveis consistem em:

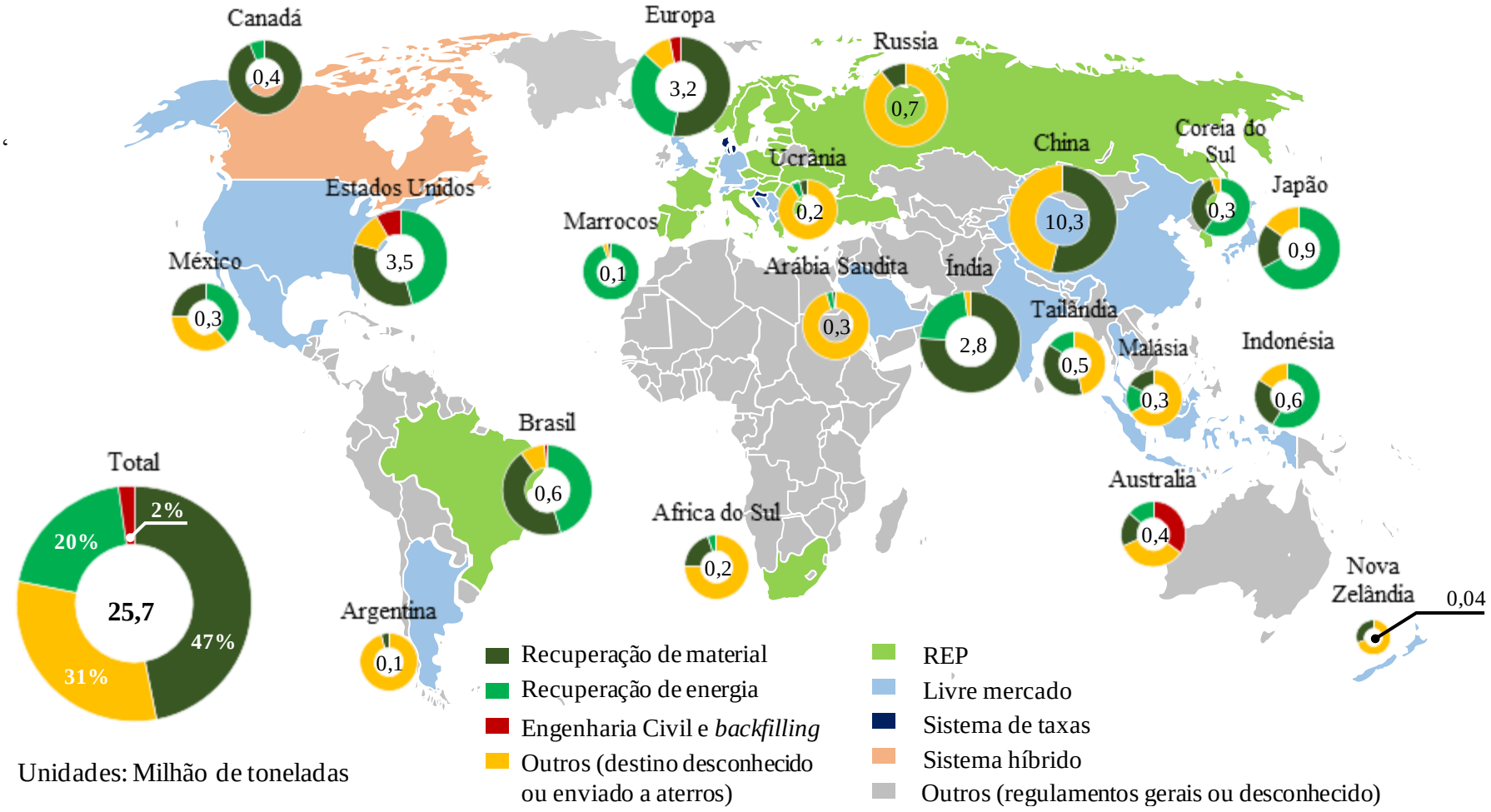
- **Recuperação de material,** os pneus inservíveis são recuperados como um novo material, os quais podem ser usados para produzir materiais derivados de pneus.

- **Recuperação de energia,** os pneus inservíveis são recuperados como combustível (*tire derived fuel:* TDF), os quais podem ser usados, por exemplo, em fornos de cimento.

- **Engenharia civil e *backfilling*,** os pneus inservíveis são recuperados por meio de aplicações de engenharia civil, como na construção de bacias de retenção e infiltração de água ou paredes de retenção.

Contudo, parte dos pneus inservíveis gerados em cada país não são recuperados e, por conseguinte, não recebem um destino adequado. Não atingir taxas de recuperação altas (acima de 90%) deve-se principalmente a uma legislação e fiscalização ineficiente, a qual não se adapta à realidade de cada país. Por outro lado, alguns países possuem apenas regulamentos gerais para dar destino a resíduos sólidos, e não para resíduos específicos como os pneus. Os dados publicados no reporte do WBCSD (2018), *European Tyre and Rubber Manufacturers' Association* (ETRMA, 2017) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2019) foram resumidos na Figura 4 para expor o cenário mundial, correspondente aos sistemas de gestão e rotas de reciclagem dos pneus inservíveis gerados a cada ano.

Figura 4 – Geração, sistemas de gestão e rotas de reciclagem de pneus inservíveis por território



Unidades: Milhão de toneladas

Fonte: Elaborado a partir de dados publicados por WBCSD (2018), ETRMA (2017) e IBAMA (2019).

Na Figura 4 é observado que a massa de pneus inservíveis gerados por ano, pelos países que cobrem o 89% dos veículos do mundo, é de 25,7 milhões de toneladas (WBCSD, 2018; ETRMA, 2017; IBAMA, 2019). Os países que geram maiores quantidades de pneus inservíveis por ano são China, Estados Unidos e Índia, os quais representam quase 65% do total. Entretanto, os países membros da *European Tyre and Rubber Manufacturers' Association* representam 12,4% do total da massa de pneus inservíveis gerados.

Contudo, os 25,7 milhões de toneladas de pneus inservíveis não são recuperados, mas apenas 17,7 milhões de toneladas (69%). Os países e regiões que recuperam a maior quantidade de pneus inservíveis são China, Estados Unidos e Europa (escopo do ETRMA). No entanto, em 2017, o Canadá possuia a maior taxa de recuperação (111%), seguido da Índia (98%), Coreia do Sul (95%), Brasil (92%) e Estados Unidos (87%). As altas taxas de recuperação podem se dever aos tipos de sistemas de gestão de pneus inservíveis implantados em cada país

De acordo com a Figura 4, o sistema de livre mercado prevalece, seguido da responsabilidade estendida ao produtor (REP). Os países que apresentaram maiores taxas de recuperação foram aqueles que aplicaram o sistema de gestão de livre mercado (Índia e Estados Unidos) e REP (Coreia do Sul e Brasil). Contudo, o Canadá, que reportou uma taxa de recuperação de 111%, aplicou um sistema hibrido. O sistema menos popular é o sistema de taxas (responsabilidade do governo), sendo apenas aplicado por países europeus como a Dinamarca, a Eslováquia e a Croácia, enquanto que, o sistema de maior aplicação na Europa é o sistema de REP (66% dos países), seguido do sistema de livre mercado (28%) (ETRMA, 2017).

As rotas de reciclagem dos pneus inservíveis, segundo Figura 4, são principalmente a recuperação de material (47%) e energia (20%). Na categoria "outros" foram considerados os pneus não recuperados (enviados a aterros), estocados e de destino desconhecido. Na América, cerca de 41% dos pneus inservíveis gerados são recuperados como combustíveis alternativos, destinados principalmente a fornos de cimento. Os países da América que maiores porcentagens dos pneus inservíveis destinam a fornos de cimento são o Brasil e o México, com 47% (IBAMA, 2019) e 52% (WBCSD, 2018), respectivamente, enquanto os Estados Unidos destinam apenas 19% (WBCSD, 2018). Por outro lado, países como Tailândia, Indonésia, China e Malásia vêm dando ênfase a tecnologias de reciclagem alternativas como a pirólise e gaseificação (WBCSD, 2018).

2.2 SISTUAÇÃO DOS PNEUS NO BRASIL

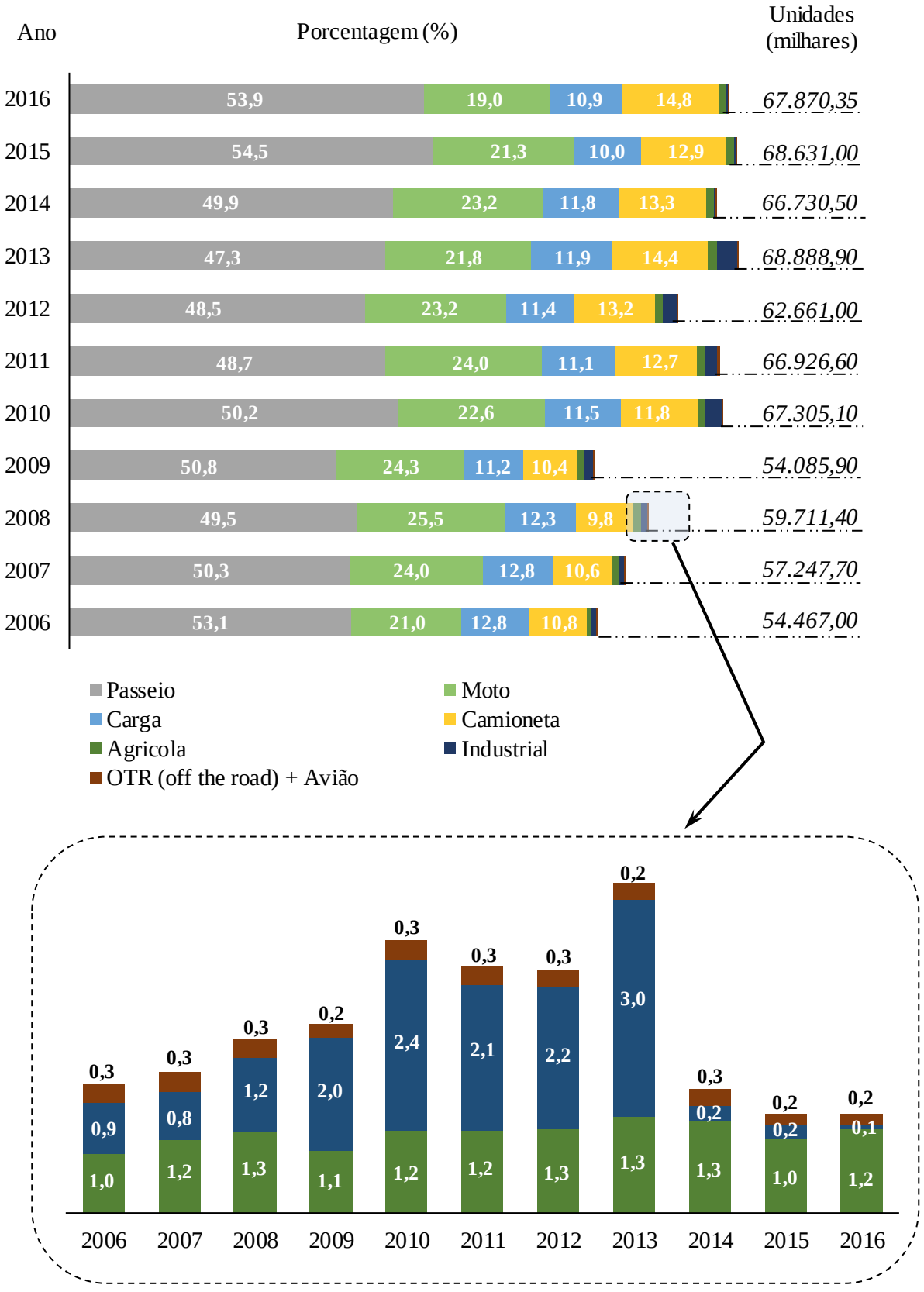
O Brasil aplica um sistema de gestão de pneus inservíveis de Responsabilidade Estendida ao Fabricante e Importador, que é regulado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente por meio da resolução nº 416/2009 (CONAMA, 2009). A resolução CONAMA nº 416/2009 obriga a fabricantes e importadores a dar destino adequado à mesma quantidade de pneus que comercializam (relação 1:1). Para atingir essa meta, a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP) criou em 2007 a RECICLANIP, a qual possui mais de 1026 pontos de coleta distribuídos por todo o país (ANIP, 2020).

Desde 2011, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA) vem publicando reportes anuais baseados em dados declarados pelos manufaturadores e importadores de pneus novos e empresas destinadoras de pneus inservíveis. A seguir, a informação publicada pelos reportes da IBAMA do período de 2009 a 2019 é organizada e descrita com o intuito de fornecer informação detalhada da situação atual dos pneus no Brasil, que vai desde sua origem até seu destino final, após ter culminado seu tempo de vida útil.

2.2.1 Pneus fabricados e importados

Os pneus no Brasil têm duas origens: fabricados e importados. O registro de pneus fabricados e importados no Brasil é declarado no Cadastro Técnico Federal do IBAMA. A fabricação de pneus está concentrada em 20 fábricas distribuídas em todo o território brasileiro (ANIP, 2020). Os pneus fabricados são principalmente de oito tipos: passeio, moto, carga, camioneta, agrícola, industrial, avião e OTR (*off the road*). Para mostrar a distribuição de produção, em termos de porcentagens, de cada um desses pneus, a Figura 5 é apresentada. A figura foi elaborada a partir dos dados publicados pela Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP, 2020), correspondentes ao período 2006-2016. No caso do período 2017-2019, a ANIP não publicou os dados de produção, mas foram publicados dados de vendas de pneus novos. Esses dados não foram anexados na Figura 5, pois correspondem ao mercado de reposição, os quais levam em conta pneus exportados e enviados a montadoras de veículos novos.

Figura 5 – Classe e quantidades porcentuais dos pneus fabricados no Brasil de 2006 a 2016

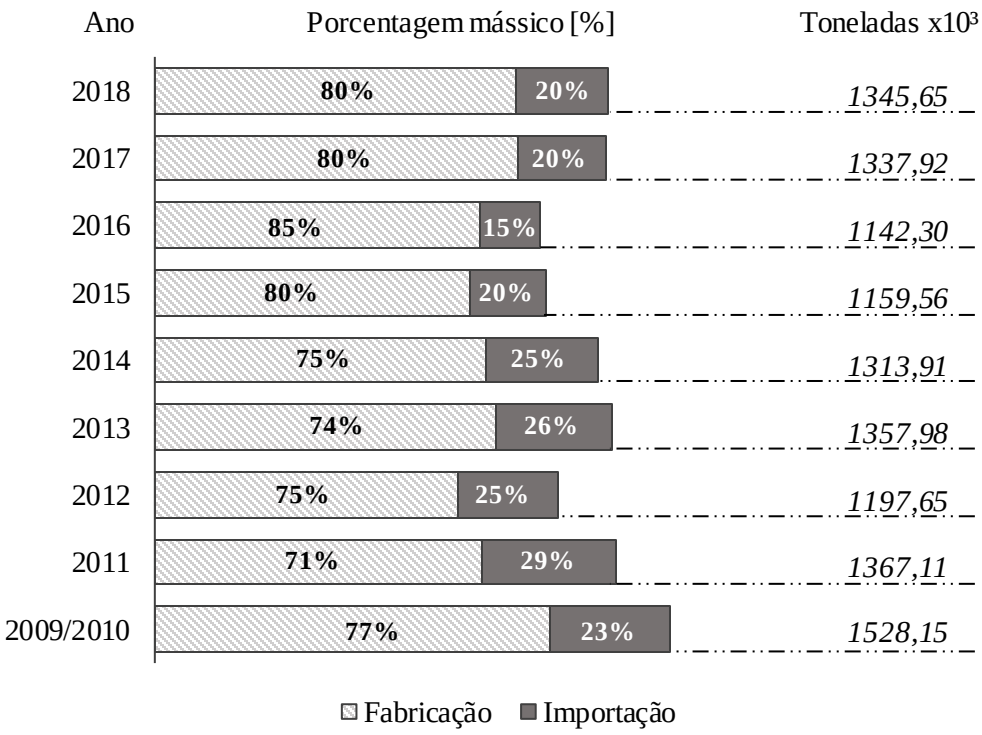


Fonte: Elaborado a partir de dados publicados pela ANIP (2020).

A Figura 5 evidencia que os pneus de passeio são os principalmente fabricados, seguidos dos pneus de moto, camioneta e carga, os quais representam em conjunto acima de 98% do número de unidades fabricadas. Essas porcentagens são refletidas na venda desses pneus, pois em 2017, 2018 e 2019, superaram 98% do total de pneus vendidos (ANIP, 2020). Apesar da ANIP não ter publicado o número de unidades fabricadas em 2017, 2018 e 2019, o IBAMA declarou que em 2018 foram fabricados 68,7 milhões de pneus, o que mostra um leve acréscimo na fabricação de pneus em relação ao ano de 2016, conforme Figura 5.

A grande maioria de pneus comercializados (mercado de reposição) no país procede dos fabricantes de pneus (73,3%), enquanto 26,7% de pneus são provenientes dos importadores (IBAMA, 2019). Na Figura 6 é apresentada a quantidade mássica de pneus fabricados e importados no Brasil desde o ano 2009 até 2018.

Figura 6 – Pneus fabricados e importados no Brasil de 2009 a 2018



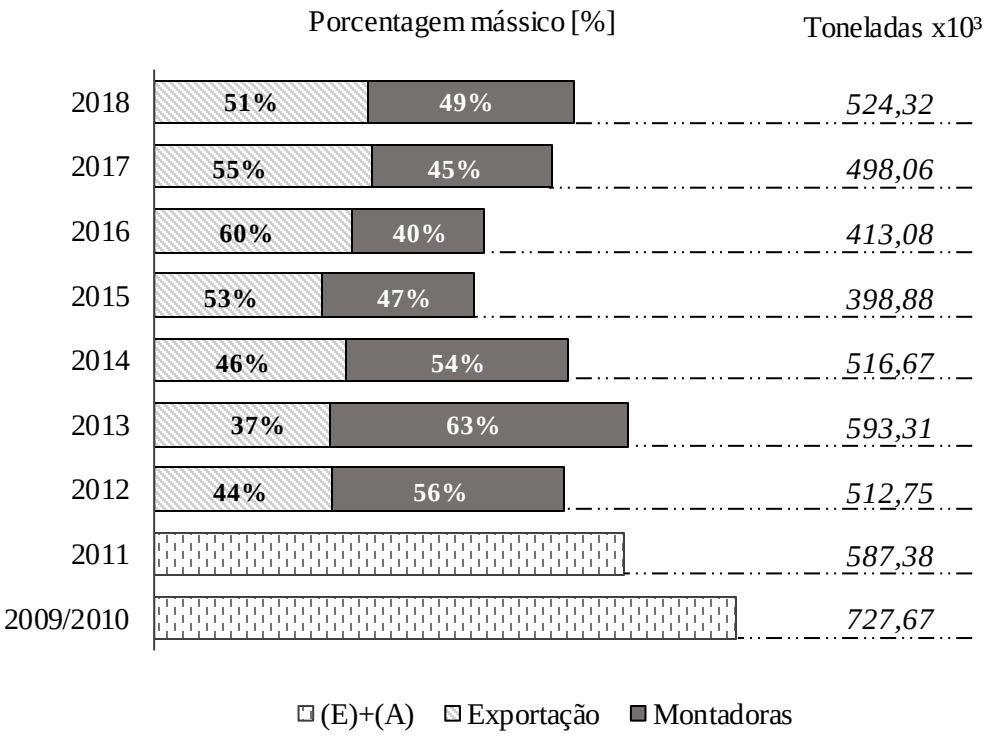
Fonte: Elaborado a partir de dados publicados pelo IBAMA (2010-2019).

A categoria 2009/2010 corresponde aos dados da massa de pneus de 2010, incluindo o último trimestre de 2009. A Figura 6 mostra que o Brasil é fundamentalmente um grande fabricante de pneus, cuja produção oscila entre 0,9 e 1,2 milhões de toneladas por ano.

2.2.2 Pneus exportados e enviados a montadoras de veículos

Parte dos pneus fabricados no Brasil é exportada para outros países e assim, não são contabilizados como resíduos em território brasileiro. Por outro lado, a demanda de pneus novos das montadoras de veículos faz com que uma parcela de pneus fabricados e importados não constitua parte do mercado de reposição. No Brasil, a massa total de pneus exportados (E) e enviados a montadoras (A) está na faixa de 400 e 590 mil toneladas por ano. Informação detalhada foi coletada dos Relatórios de Pneumáticos publicados pela IBAMA entre 2011 e 2019 (IBAMA, 2018), tendo sido resumida e se apresenta na Figura 7.

Figura 7 – Pneus exportados e enviados a montadoras no Brasil de 2009 a 2018



Fonte: Elaborado a partir de dados publicados pelo IBAMA (2010-2019).

A massa de pneus exportados e enviados a montadoras, correspondentes a 2009/2010 e 2011, não foram publicados pela IBAMA separadamente, foram apresentados sem serem diferenciados entre si, conforme Figura 7. A informação da Figura 7 revela que a massa de pneus enviados a montadoras começou a decrescer desde 2013. Esse decréscimo está associado com a redução de vendas de veículos nesse ano. De acordo com a Federação Nacional da

Distribuição de Veículos Automotores do Brasil, a comercialização de veículos de motor (automóveis, comerciais leves, caminhões, ônibus, motocicleta e implementos rodoviários) caiu 2,3% em 2013 e a queda continuou até atingir 20,3% em 2016, em relação ao ano anterior (FENABRAVE, 2017).

2.2.3 Destino dos pneus inservíveis no Brasil

As principais tecnologias utilizadas no Brasil para dar destino ambientalmente correto aos pneus inservíveis, de acordo com os relatórios de pneumáticos do IBAMA (2019), são:

- **Coprocessamento**: utilização dos pneus inservíveis em fornos de clínquer como substituto parcial de combustíveis e como fonte de elementos metálicos;

- **Laminação**: processo de fabricação de artefatos de borracha;

- **Granulação**: processo industrial de fabricação de borracha moída, em diferente granulometria, com separação e aproveitamento de aço;

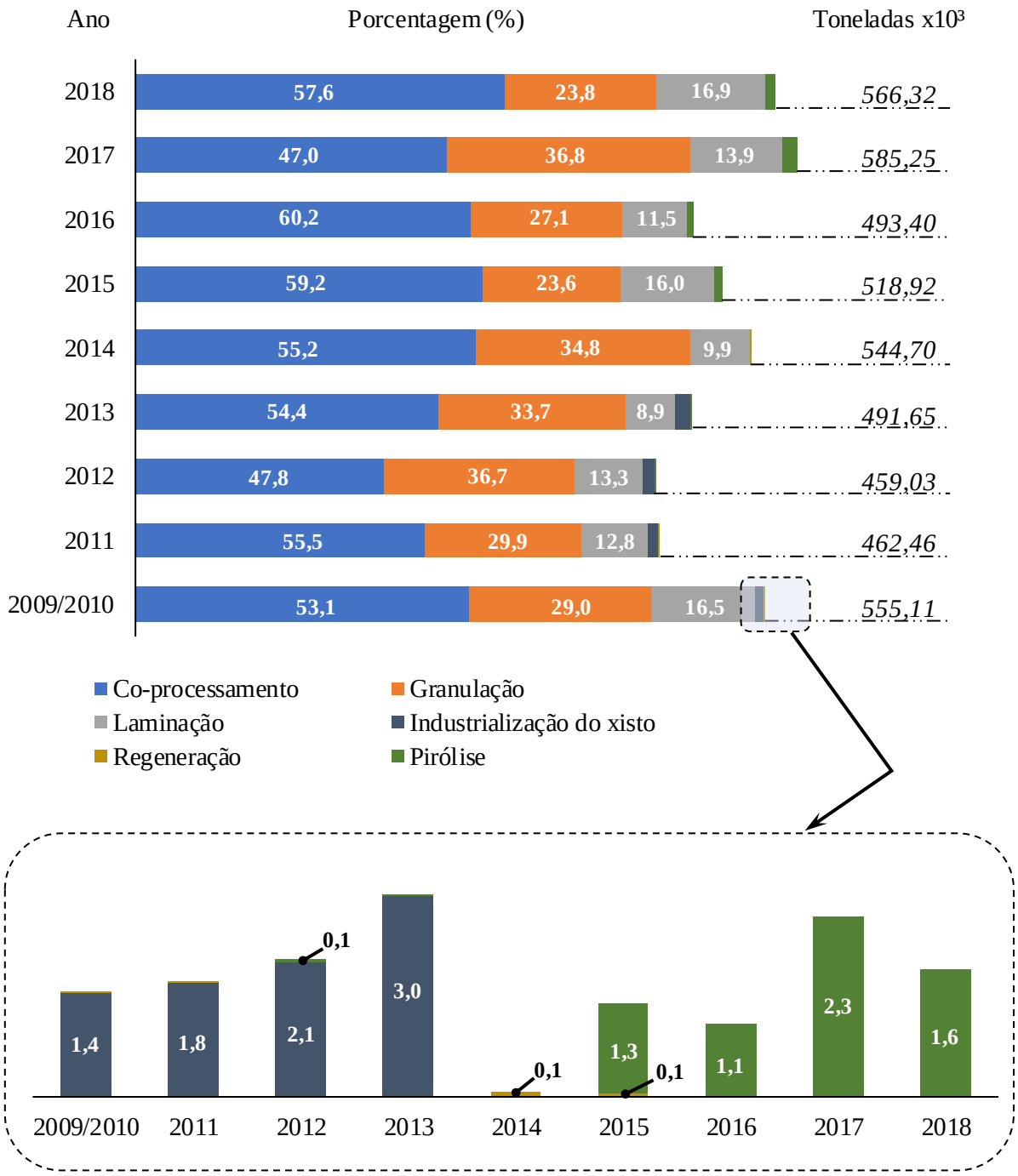
- **Regeneração**: processo industrial de desvulcanização da borracha;

- **Industrialização do xisto**: processo industrial de coprocessamento do pneumático inservível juntamente com o xisto betuminoso, como substituto parcial de combustíveis.

- **Pirólise**: processamento de decomposição térmica da borracha conduzido na ausência de oxigênio ou em condições em que a concentração de oxigênio é suficientemente baixa para não causar combustão, com geração de óleos, negro de fumo e aço.

As porcentagens mássicas de pneus destinados a cada tecnologia durante o período 2009-2018 (IBAMA, 2019) são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 – Tecnologias aplicadas para dar destino aos pneus inservíveis coletados no Brasil



Fonte: Elaborado a partir de dados publicados pelo IBAMA (2010-2019).

De acordo com a Figura 8, as tecnologias de coprocessamento, granulação e laminação, consomem 98% dos pneus inservíveis coletados. Por outro lado, menos de 3% é destinado para regeneração, industrialização de xisto e pirólise.

O coprocessamento é a tecnologia mais aplicada no Brasil, mas apresenta a desvantagem de utilizar o pneu inservível como combustível sem prévia modificação da sua composição. O pneu possui na sua composição elementar entre 1,5 e 2,5% em massa de enxofre (KORDOGHLI *et al.*, 2017; LOPEZ *et al.*, 2017; ALVAREZ *et al.*, 2017; AKKOUCHE *et al.*, 2017), a qual poderia ser transformado em SO_x durante a queima do pneu. No entanto, na pirólise o enxofre presente no pneu é distribuído nos seus produtos: liquido, gás e sólido. A Tabela 2 compila alguns dados sobre a distribuição de enxofre do pneu nos seus produtos de pirólise.

Tabela 2 – Distribuição do enxofre do pneu nos seus produtos de pirólise

Autor	**T_{piro} [K]**	**Liquido [% massa]**	**Sólido [% massa]**	**Gás [% massa]**
Lopez *et al.* (2017)	848	33,6	62,5	3,9
Martínez *et al.* (2013)	823	26,2	66,7	7,1
Aylon *et al.* (2010)	873	23,3	67,7	9,0
Li *et al.* (2004)	823	37,2	61,6	1,2
Diez *et al.* (2004)	823	33,8	51,1	15,1
Galvagno *et al.* (2002)	873	36,5	53,4	10,1
Rodriguez *et al.* (2001)	873	22,6	52,4	25,0

T_{piro}: Temperatura de pirólise

Fonte: Elaboração própria do autor.

Observa-se que acima de 50% o enxofre contido no pneu permanece no resíduo sólido de pirólise, enquanto o enxofre restante divide-se entre os outros produtos. Por conseguinte, o uso do produto líquido ou gasoso como combustíveis resultará em menores emissões de SO_x que a queima direta do pneu. Contudo, a pirólise foi incluída como tecnologia de processamento de pneus inservíveis apenas desde 2012 (IBAMA, 2013), sendo destinado nesse ano 336,03 toneladas, cuja porcentagem mássica representou apenas o 0,07% do total. Em 2017, o valor porcentual em massa destinado à tecnologia de pirólise aumentou para 2,26%, equivalente a 13.208,46 toneladas, mas, em 2018, a porcentagem caiu para 1,64%, o que representou uma quantidade pouco significativa, quando comparado às quantidades destinadas a outras tecnologias.

3 PIRÓLISE COMO TECNOLOGÍA DE RECICLAGEM DE PNEUS INSERVÍVEIS

A pirólise de pneus não é uma tecnologia recente, os primeiros estudos de pirólise de borracha foram iniciados em 1920 por Midgley e Henne (MARTINEZ *et al.*, 2013). No entanto, a aplicação da tecnologia de pirólise como rota de reciclagem de pneus inservíveis não alcança ainda representação significante quanto ao coprocessamento, como na situação do Brasil. Por outro lado, alguns países têm mostrado interesse na aplicação da pirólise como meio de eliminação correta de pneus, o qual é refletido nas porcentagens mássicas de pneus inservíveis destinados a tal tecnologia, conforme é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Pneus destinados ao processo de pirólise em diferentes países

Pais	**Pneus inservíveis gerados ($\times 10^3$t)**	**Destinados a pirólise (%)**
Brasil*	566	2
China	10260	11
Indonésia	641	35
Malásia	311	10
México	304	11
África do Sul	204	7
Tailândia	519	30

Fonte: WBCSD (2018) e *IBAMA (2019).

Os dados apresentados na Tabela 3 evidenciam a importante representatividade da tecnologia de pirólise em alguns países, como Indonésia e Tailândia que destinam acima de 30% dos pneus inservíveis gerados a cada ano para a pirólise. Observa-se na Tabela 3 que a geração de pneus inservíveis pela Indonésia e a Tailândia é comparável com a quantidade gerada no Brasil, mas este último utiliza como principal tecnologia o coprocessamento, atingindo quase 60% do total gerado.

Assim, surge o **porquê** de aplicar a tecnologia de pirólise como alternativa de solução à eliminação e recuperação de pneus inservíveis. Para esclarecer essa questão, uma descrição detalhada das características do pneu, do processo de pirólise, e dos produtos de pirólise de pneu é apresentada a seguir.

3.1 O PNEU COMO BIOMASSA ENERGÉTICA ATRATIVA

3.1.1 Composição do pneu

Um pneu está composto de borracha vulcanizada, tecido emborrachado com cordões têxteis de reforço, cintas de tecido ou aço e talões reforçados de arame de aço (LABAKI e JEGUIRIM, 2017). Além disso, diferentes compostos são utilizados durante sua manufatura. Na Tabela 4 apresenta-se a composição típica de um pneu.

Tabela 4 – Composição típica de um pneu

Componente	**[% massa]**
Borracha natural	29,59
Estireno-Butadieno	29,59
Negro de carbono	29,59
Óleo aromático	2,37
IPPD (n-isopropil-n'-fenil-p-fenilenodiamina)	0,89
Enxofre	0,89
CBS (ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida)	0,89
Óxido de zinco	2,96
PVI (n-ciclohexiltio-ftalimida)	0,12
Ácido esteárico	0,59
Resina fenólica	2,37
H-7 (hexametilenotetramina)	0,18

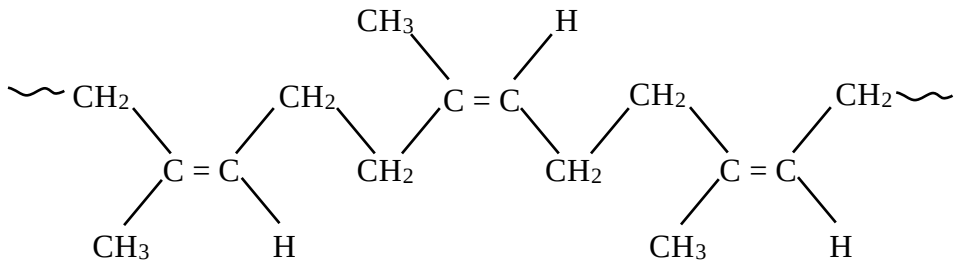
Fonte: Olazar *et al*. (2008).

O negro de carbono reforça a borracha e melhora a resistência à abrasão, os óleos extensores (óleo aromático) são usados para amaciar a borracha e melhorar seu manuseio, enquanto o enxofre é utilizado para reticular as cadeias poliméricas dentro da borracha e também endurecer e evitar deformações excessivas a elevadas temperaturas. Os antioxidantes (IPPD) permitem preservar as propriedades físicas do pneu aumentando seu tempo de vida útil. Os aceleradores, como o CBS, agem como catalisadores no processo de vulcanização. O óxido de zinco e o ácido esteárico também atuam no controle da vulcanização e, além disso, melhoram as propriedades físicas da borracha (WILLIAMS e BESLER, 1995).

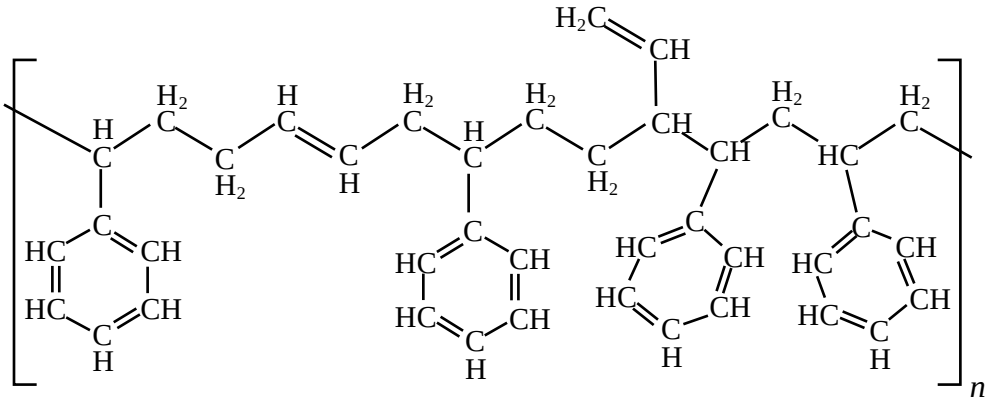
Os diversos componentes presentes no pneu fazem com que surja a questão se o pneu pode ser classificado como uma biomassa. Se levarmos em conta que os principais componentes do pneu são a borracha natural (BN), borracha estireno-butadieno (BEB) e borracha

polibutadieno (BP), sendo a primeira produto da fotossíntese das árvores de seringueira e as duas últimas resultantes da fotossíntese que ocorreu milhões de anos atrás, então o pneu pode ser classificado como biomassa. As fórmulas estruturais da borracha natural, estireno-butadieno e polibutadieno são apresentadas na Figura 9.

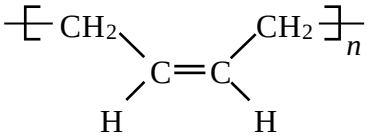
Figura 9 – Fórmulas estruturais das borrachas: (a) natural, (b) estireno-butadieno e (c) polibutadieno



(a) Borracha Natural (BN)



(b) Borracha Estireno-Butadieno (BEB)



(c) Borracha Polibutadieno (BP)

Fonte: Adaptado de Labaki e Jeguirim (2017).

A pesar de cada pneu ter uma fórmula diferente segundo o manufaturador, existe uma composição elementar e poder calorífico superior (PCS) similar, conforme pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição elementar (% massa) e PCS (kJ/kg) do pneu

Autor	C	H	N	S	O	PCS
Song *et al.* (2018)	86,50	8,04	0,49	1,32	3,65	38297
Kordoghli *et al.* (2017)	86,93	7,68	0,36	1,59	3,43	35800
Lopez *et al.* (2017)	84,30	7,70	0,80	2,50	4,70	38200
Alvarez *et al.* (2017)	84,30	7,70	0,80	2,50	4,70	38200
Akkouche *et al.* (2017)	89,41	5,60	0,50	1,96	2,54	38244
Aslan *et al.* (2017)	84,20	7,10	0,40	2,10	6,20	32540
Luo e feng (2017)	84,35	6,70	0,39	1,61	6,95	34900
Ayanoglu *et al.* (2016)	80,46	8,14	0,82	3,68	6,90	36340
Choi *et al.* (2016)	89,30	5,80	0,40	2,50	2,00	n.i
Ding *et al.* (2016)	90,38	6,30	0,65	2,11	0,56	38500
Barbooti *et al.* (2014)	84,50	7,80	0,50	1,80	5,40	n.i
Hu *et al.* (2014)	84,94	7,28	1,11	2,59	4,07	n.i
Uçar *et al.* (2014)	87,04	7,94	0,75	1,46	2,81	38600
Undri *et al.* (2014)	87,48	7,52	0,35	1,68	2,97	n.i
Frigo *et al.* (2014)	83,20	8,90	0,30	1,60	6,00	35750
Siva *et al.* (2013)	84,05	7,99	0,23	1,41	6,32	37700
Banar *et al.* (2012)	82,52	6,94	0,47	1,70	8,37	37460
Lopez *et al.* (2011)	86,00	8,40	0,50	1,90	3,20	38300
Diez *et al.* (2005)	89,50	7,30	0,30	1,90	1,00	37352
Ucar *et al.* (2005)	83,20	7,70	1,50	1,44	6,16	33400
Li *et al.* (2004)	88,95	7,10	0,52	1,60	1,83	36469
Laresgoiti *et al.* (2004)	85,78	6,71	0,35	1,73	5,43	31800
Galvagno *et al.* (2002)	89,04	7,60	0,40	2,40	0,52	38539
Dai *et al.* (2001)	85,63	7,86	0,52	1,34	4,65	36463
Rodriguez *et al.* (2001)	85,78	6,71	0,35	1,73	5,43	31800

n.i.: não informado

Fonte: Elaboração própria do autor.

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram a relativa homogeneidade da composição elementar e PCS do pneu, independente da sua origem e tipo. Os intervalos de confiança com 95% de confiabilidade (e distribuição normal) para as porcentagens mássicas médias de C, H, N, S e O serão 85,91 ± 1,04, 7,38 ± 0,32, 0,55 ± 0,12, 1,93 ± 0,22 e 4,23 ± 0,88%. Por outro lado, o intervalo de confiança com 95% de confiabilidade para o PCS médio será 36,41 ± 1,03 MJ/kg. Além do tipo e origem do pneu causarem a variabilidade dos dados na Tabela 5, a região do pneu da onde a amostra foi retirada também influencia na composição (KIM *et al.*, 1995). Contudo, utilizar a média amostral como valor representativo para descrever a composição elementar do pneu é útil, pois as tecnologias de reciclagem não discriminam o tipo de pneu inservível destinado, pelo contrário, utilizam uma mistura deles (passeio, carga, moto, camioneta).

Se o pneu é comparado com biomassas vegetais, cujos poderes caloríficos oscilam entre 15,3 e 26,7 MJ/kg em base seca (VIEIRA *et al.*, 2020; UÇAR *et al*, 2014; NEVES *et al*., 2011), o conteúdo energético do pneu é superior. Contudo, a porcentagem de material volátil que possuem as biomassas vegetais é levemente maior que a do pneu, conforme se observa na Tabela 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 – Porcentagem mássica de umidade (U), material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinza (CZ) do pneu

Autor	**U**	**MV**	**CF**	**CZ**	**Tipo**
Menares *et al.* (2020)	1,20	58,76	30,15	9,89	Passeio
Song *et al*. (2018)	0,58	61,29	30,30	7,83	Mistura
Song *et al*. (2018)	0,67	62,03	29,91	7,39	Mistura
Akkouche *et al.* (2017)	0,64	63,26	30,72	5,39	Carga
Luo e Feng (2017)	1,14	62,24	32,28	4,34	Mistura
Li *et al.* (2016)	0,76	63,04	32,00	4,20	Passeio
Ding *et al*. (2016)	1,81	67,65	23,63	6,91	Mistura
Frigo *et al.* (2014)	0,70	65,00	29,70	4,60	Passeio
Uçar *et al.* (2014)	0,88	66,51	28,13	4,48	Mistura
Miranda *et al.* (2013)	2,00	61,60	33,50	2,90	Passeio
Siva *et al.* (2013)	1,50	66,70	27,40	4,40	Mistura
Martinez *et al.* (2013)	0,80	63,60	31,80	3,80	Mistura
Raj *et al.* (2013)	0,85	64,91	29,54	4,70	Passeio
Banar *et al*. (2012)	0,84	65,45	24,08	9,63	Mistura
Lopez *et al.* (2011)	0,40	66,00	29,10	4,90	Mistura
Aylon *et al.* (2010)	0,71	62,58	30,07	6,64	Mistura
Islam *et al*. (2008)	1,53	57,50	20,85	20,12	Motocicleta
Uçar *et al*. (2005)	1,40	66,10	27,50	5,00	Carga
Diez *et al.* (2005)	1,10	61,90	29,90	7,10	Mistura
Kyari *et al.* (2005)	1,24	69,35	26,74	2,66	Passeio
Kyari *et al.* (2005)	0,37	68,22	29,20	2,20	Passeio
Kyari *et al.* (2005)	0,51	66,79	27,89	4,81	Passeio
Kyari *et al.* (2005)	0,57	67,96	26,49	4,98	Passeio
Kyari *et al.* (2005)	1,31	65,04	30,26	3,39	Passeio
Kyari *et al.* (2005)	1,76	67,13	28,72	2,39	Passeio
Kyari *et al.* (2005)	0,47	67,44	25,86	6,23	Passeio
Li *et al.* (2004)	1,14	62,24	32,28	4,35	Mistura
Galvagno *et al*. (2002)	1,16	61,30	33,47	5,22	Mistura
Leung *et al.* (2002)	2,10	67,50	25,20	5,30	Mistura
Dai *et al*. (2001)	0,80	68,7	27,20	3,30	Mistura
Cunliffe e Williams (1998)	1,30	62,20	29,40	7,10	Passeio
Williams *et al*. (1998)	0,80	66,50	30,30	2,40	Mistura

Fonte: Elaboração própria do autor.

Tabela 7 – Porcentagem mássica de umidade (U), material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinza (CZ) de biomassas vegetais

Autor	U	MV	CF	CZ	Tipo
Vieira *et al.* (2020)	8,50	63,78	14,73	12,99	Casca de arroz
Punsuwan e Tangsathitkulchai (2014)	-	72,56	25,97	1,47	*Palm shell*
Punsuwan e Tangsathitkulchai (2014)	-	79,68	16,78	3,54	Palmiste
Punsuwan e Tangsathitkulchai (2014)	-	83,86	12,12	4,02	Mandioca
Chen *et al.* (2016)	7,59	77,28	14,28	0,85	Pinho
Uçar *et al.* (2014)	7,85	72,06	18,63	1,46	Casca de pinhão
Manyà *et al.* (2003)	2,20	75,00	17,80	5,00	Bagaço de cana
Manyà *et al.* (2003)	8,20	64,10	23,40	4,30	Resíduo-madeira
Senneca *et al.* (2002)	7,08	75,13	16,64	1,15	Robinia -Pseudoacacia
Senneca *et al.* (2002)	9,30	81,40	8,40	0,90	Resíduo-madeira
Gronli *et al.* (2002)	-	86,00	13,70	0,30	Amieiro
Gronli *et al.* (2002)	-	86,50	13,10	0,40	Faia
Gronli *et al.* (2002)	-	87,40	12,40	0,20	Bétula
Gronli *et al.* (2002)	-	84,40	15,50	0,10	Carvalho
Gronli *et al.* (2002)	-	84,20	15,40	0,30	*Douglas fir*
Gronli *et al.* (2002)	-	85,00	14,70	0,30	*Pinus sylvestris*
Gronli *et al.* (2002)	-	86,60	13,10	0,30	*Pinus pinea*
Gronli *et al.* (2002)	-	82,30	17,50	0,20	*Redwood*
Gronli *et al.* (2002)	-	84,40	14,90	0,70	Abeto
Leung *et al.* (2002)	8,20	73,7	17,30	0,80	Resíduo-madeira
Teng *et al.* (1997)	1,50	61,00	24,00	13,00	Casca de arroz

Fonte: Elaboração própria do autor.

Conforme é observado na Tabela 6, a porcentagem mássica de material volátil que possui o pneu está acima de 57%, mas não ultrapassa 70%, sendo os pneus de motocicleta aqueles de menor porcentagem (57,5%). Se intervalos de confiança, com 95% de confiabilidade, são definidos para as médias de MV e CF do pneu, os valores obtidos serão 64,43 ± 1,08 e 28,58 ± 1,16%, respectivamente. Por outro lado, as biomassas vegetais apresentam uma maior variabilidade no conteúdo de material volátil, pois a porcentagem dos seus principais componentes (hemicelulose, celulose e lignina) pode ser significativamente diferente para cada biomassa. Por exemplo, a casca de arroz tem uma composição de 12% de hemicelulose e 31% de celulose (TENG e WEI, 1998), enquanto o bagaço de cana possui um maior conteúdo de hemicelulose (13%) e celulose (41%) (MANYÀ *et al.*, 2003), o que pode ser o motivo do primeiro ter uma menor quantidade de material volátil.

3.1.2 Pirólise do pneu

A pirólise do pneu consiste no aquecimento do material, em um ambiente não oxidativo (geralmente N_2), até atingir uma temperatura na qual inicia a liberação do material volátil com a formação de novos componentes químicos. O processo pode ser concluído, quando a maior parte do material volátil é liberado. A reação de pirólise do pneu pode ser descrita a partir da degradação térmica individual dos seus componentes que são afetados pela temperatura do processo. Os principais componentes que experimentam degradação térmica no pneu são: borracha (natural ou sintética) e óleos de processo (aromáticos ou naftênicos). A proporção de cada um deles varia segundo o tipo de pneu, parte do pneu e manufaturador, conforme apresenta a Tabela 8.

Tabela 8 – Compostos degradáveis com a temperatura do pneu

Autor	BN	BS	OP	Tipo de pneu	Parte do pneu
Lopez *et al.* (2017)	49,23	32,31	18,46	Carga	-
Lopez *et al.* (2009)	96,15	-	3,85	Carga	-
Lopez *et al.* (2009)	48,07	48,07	3,85	Passeio	-
Olazar *et al.* (2008)	48,07	48,07	3,85	-	-
Kim *et al.* (1995)	22,60	69,50	7,90	Passeio	Banda de rodagem
Kim *et al.* (1995)	21,20	63,80	15,00	Passeio	Lateral
William e Besler (1995)	61,00	32,94	6,06	-	-
William e Besler (1995)	-	66,67	33.33	-	-
Yang *et al.* (1993)	31,00	47,00	22,00	Passeio	Lateral
Yang *et al.* (1993)	-	74,00	26,00	Passeio	Banda de rodagem

BN: Borracha natural; BS: Borracha sintética (estireno-butadieno ou polibutadieno); OP: Óleo de processo (aromático ou naftênico).

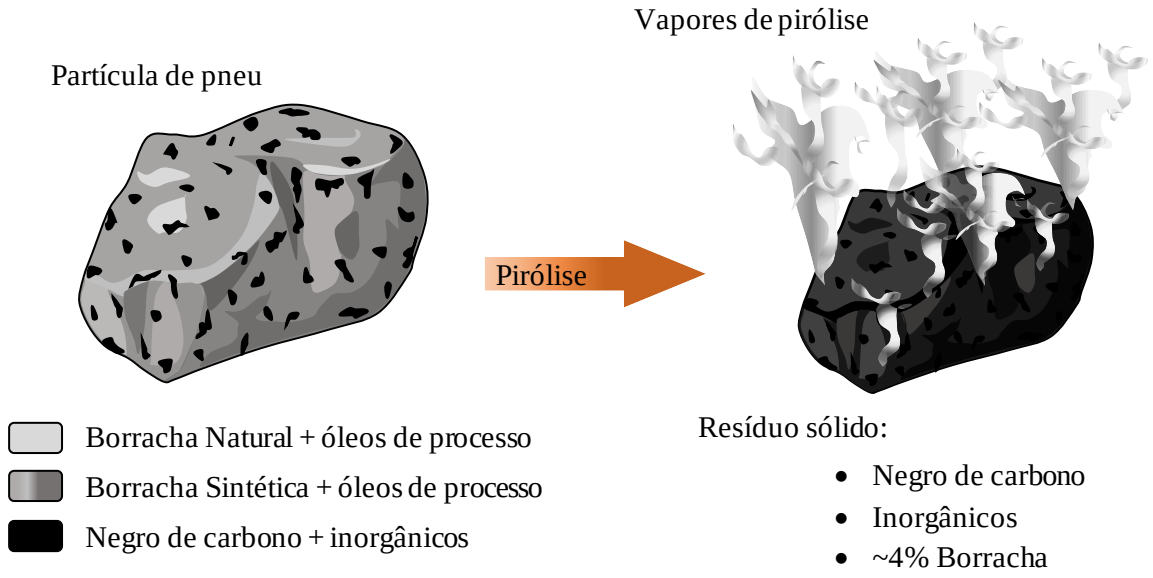
Fonte: Elaboração própria do autor.

O conteúdo de borracha natural e sintética em cada tipo de pneu varia segundo a aplicação e a região do pneu. Um pneu de passeio e a banda de rodagem são ricos em borracha sintética (estireno butadieno), pois são de uso geral e precisam ser resistentes ao calor gerado pelo atrito. No entanto, os pneus de carga possuem uma maior porcentagem de borracha natural, pois eles precisam ter uma alta resistência à fadiga, cortes e lasques (SADHAN, ISAYEV e KLEMENTINA, 2005).

As borrachas natural e sintética experimentam uma degradação quase total durante a reação de pirólise, sendo que no final do processo, segundo William e Besler (1995), o resíduo sólido resultante é <4% (em massa) para cada tipo de borracha. Por conseguinte, o resíduo

sólido de uma amostra de pneu pirolisado será o resultado do negro de carbono, componentes inorgânicos (usados na sua manufatura) e o resíduo sólido das borrachas pirolisadas, conforme Figura 10.

Figura 10 – Pirólise de uma partícula de pneu e produtos resultantes



Fonte: Elaboração própria do autor.

A formação de voláteis de pirólise pode ser descrita pela degradação individual da borracha natural, borracha estireno butadieno, borracha polibutadieno e os óleos de processo, conforme foi mencionado. Diversos autores (LOPEZ *et al.*, 2017; LEUNG e WANG, 1999; WILLIAM e BESLER, 1995; KIM *et al.*, 1995; YANG *et al.*, 1993) utilizaram satisfatoriamente uma equação de Arrhenius de ordem "*s*" para modelar a geração de voláteis dos componentes degradáveis do pneu, conforme equação (1),

$$\frac{dm_i}{dT} = \frac{Z_i}{\beta}\exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right)\left(1-m_i\right)^{s_i} \qquad (1)$$

sendo m_i a fração mássica de voláteis liberada no tempo t pelo componente i (borracha natural, borracha estireno-butadieno, borracha polibutadieno ou óleo de processo), T a temperatura, Z_i fator pré-exponencial do componente i, β a taxa de aquecimento, E_{ai} a energia de ativação do

componente i, R a constante universal dos gases, e s_i a ordem da reação. Quando as reações de degradação dos componentes do pneu são consideradas paralelas ou independentes, a taxa de formação de voláteis total é calculada segundo a equação (2).

$$\frac{dm_{total}}{dT} = \sum_{i=1}^{4} \chi_i \frac{dm_i}{dT} \tag{2}$$

sujeito a:

$$\sum_{i=1}^{4} \chi_i = 1 \tag{3}$$

A quantidade m_{total}, a qual varia entre 0 e 1, representa a fração de voláteis total liberada na degradação simultânea dos componentes do pneu, enquanto, o coeficiente χ_i representa a porcentagem mássica de cada componente no pneu. Existem numerosos estudos (LOPEZ *et al.*, 2017; LEUNG e WANG, 1999; WILLIAM E BESLER *et al.*, 1995; KIM *et al.*, 1995; YANG *et al.*, 1993) sobre a cinética de degradação do pneu a partir das equações (1)-(3), sendo fornecido pelos autores como principais resultados os valores de E_{ai}, Z_i, e s_i para a borracha natural, borracha estireno-butadieno, borracha polibutadieno e óleos de processo. Esses valores são apresentados nas Tabelas 9, 10, 11 e 12 em função da taxa de aquecimento β aplicada pelos autores.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos da borracha natural para diferentes taxas de aquecimento

Autor	β	Z	E_a	s
	[K/min]	[1/min]	[kJ/mol]	[ ]
Lopez *et al.* (2017)	10,00	$4{,}66\times10^{18}$	231,80	2,24
Leung e Wang (1999)	10,00-60,00	$3{,}00\times10^{14}$	207,00	2
Kim *et al.* (1995)	2,50	$1{,}34\times10^{14}$	177,80	1
Kim *et al.* (1995)	5,00	$6{,}20\times10^{14}$	188,80	1
Kim *et al.* (1995)	7,50	$4{,}90\times10^{16}$	212,20	1
Kim *et al.* (1995)	10,00	$2{,}32\times10^{18}$	229,70	1
Kim *et al.* (1995)	12,50	$2{,}54\times10^{14}$	183,80	1
Kim *et al.* (1995)	15,00	$3{,}70\times10^{16}$	212,80	1
William e Besler (1995)	5,00	$1{,}44\times10^{18}$	212,10	1
William e Besler (1995)	20,00	$7{,}20\times10^{15}$	199,90	1
William e Besler (1995)	40,00	$2{,}64\times10^{13}$	176,50	1
William e Besler (1995)	80,00	$2{,}94\times10^{6}$	89,40	1
Yang *et al.* (1993)	1,00	$3{,}89\times10^{16}$	207,00	2
Yang *et al.* (1993)	10,00	$2{,}36\times10^{16}$	207,00	2

Fonte: Elaboração própria do autor.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos da borracha estireno-butadieno para diferentes taxas de aquecimento

Autor	β	Z	E_a	s
	[K/min]	[1/min]	[kJ/mol]	[ ]
Lopez *et al.* (2017)	10,00	$2{,}50\times10^{21}$	283,60	2,17
Leung e Wang (1999)	10,00-60,00	$3{,}10\times10^{10}$	152,00	1
Kim *et al.* (1995)	5,00	$2{,}51\times10^{8}$	122,20	1
Kim *et al.* (1995)	7,50	$3{,}97\times10^{8}$	123,00	1
Kim *et al.* (1995)	10,00	$2{,}58\times10^{8}$	119,60	1
Kim *et al.* (1995)	12,50	$5{,}68\times10^{9}$	136,70	1
Kim *et al.* (1995)	15,00	$3{,}44\times10^{9}$	135,00	1
William e Besler (1995)	5,00	$5{,}76\times10^{14}$	208,50	1
William e Besler (1995)	20,00	$2{,}70\times10^{13}$	195,20	1
William e Besler (1995)	40,00	$6{,}60\times10^{11}$	168,60	1
William e Besler (1995)	80,00	$8{,}40\times10^{5}$	83,80	1
Yang *et al.* (1993)	1,00	$1{,}53\times10^{10}$	152,00	1
Yang *et al.* (1993)	10,00	$4{,}15\times10^{10}$	152,00	1
Yang *et al.* (1993)	40,00	$8{,}82\times10^{9}$	139,00	1

Fonte: Elaboração própria do autor.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da borracha polibutadieno para diferentes taxas de aquecimento

Autor	β	Z	E_a	s
	[K/min]	[1/min]	[kJ/mol]	[ ]
Leung e Wang (1999)	10,00-60,00	$7{,}10\times10^{14}$	215,00	1
Kim *et al.* (1995)	2,50	$5{,}51\times10^{13}$	195,30	1
Kim *et al.* (1995)	5,00	$4{,}37\times10^{14}$	208,50	1
Kim *et al.* (1995)	7,50	$6{,}20\times10^{14}$	210,60	1
Kim *et al.* (1995)	12,50	$6{,}46\times10^{13}$	196,80	1
Kim *et al.* (1995)	15,00	$3{,}61\times10^{14}$	208,20	1
William e Besler (1995)	80,00	$8{,}40\times10^{4}$	78,60	1
Yang *et al.* (1993)	10,00	$6{,}32\times10^{14}$	215,00	1

Fonte: Elaboração própria do autor.

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos do óleo de processo para diferentes taxas de aquecimento

Autor	β	Z	E_a	s
	[K/min]	[1/min]	[kJ/mol]	[ ]
Lopez *et al.* (2017)	10,00	$4{,}45\times10^{3}$	45,20	1,52
Leung e Wang (1999)[a]	10,00-60,00	$6{,}90\times10^{3}$	48,00	1
Leung e Wang (1999)[b]	10,00-60,00	$4{,}50\times10^{3}$	43,30	1
Leung e Wang (1999)[c]	10,00-60,00	$2{,}00\times10^{4}$	52,50	1
Kim *et al.* (1995)	2,50	$2{,}10\times10^{3}$	45,60	1
Kim *et al.* (1995)	5,00	$1{,}36\times10^{2}$	33,00	1
Kim *et al.* (1995)	7,50	$1{,}53\times10^{3}$	41,60	1
Kim *et al.* (1995)	10,00	$3{,}76\times10^{2}$	33,60	1
Kim *et al.* (1995)	12,50	$2{,}44\times10^{3}$	42,10	1
Kim *et al.* (1995)	15,00	$5{,}83\times10^{3}$	48,10	1
Yang *et al.* (1993)[d]	-	$1{,}92\times10^{3}$	43,30	1
Yang *et al.* (1993)[e]	-	$2{,}54\times10^{3}$	48,00	1

a:Óleo de processo na borracha estireno-butadieno; b: Óleo de processo na borracha polibutadieno; c: Óleo de processo na borracha natural; d: Óleo naftênico; e: Óleo aromático.

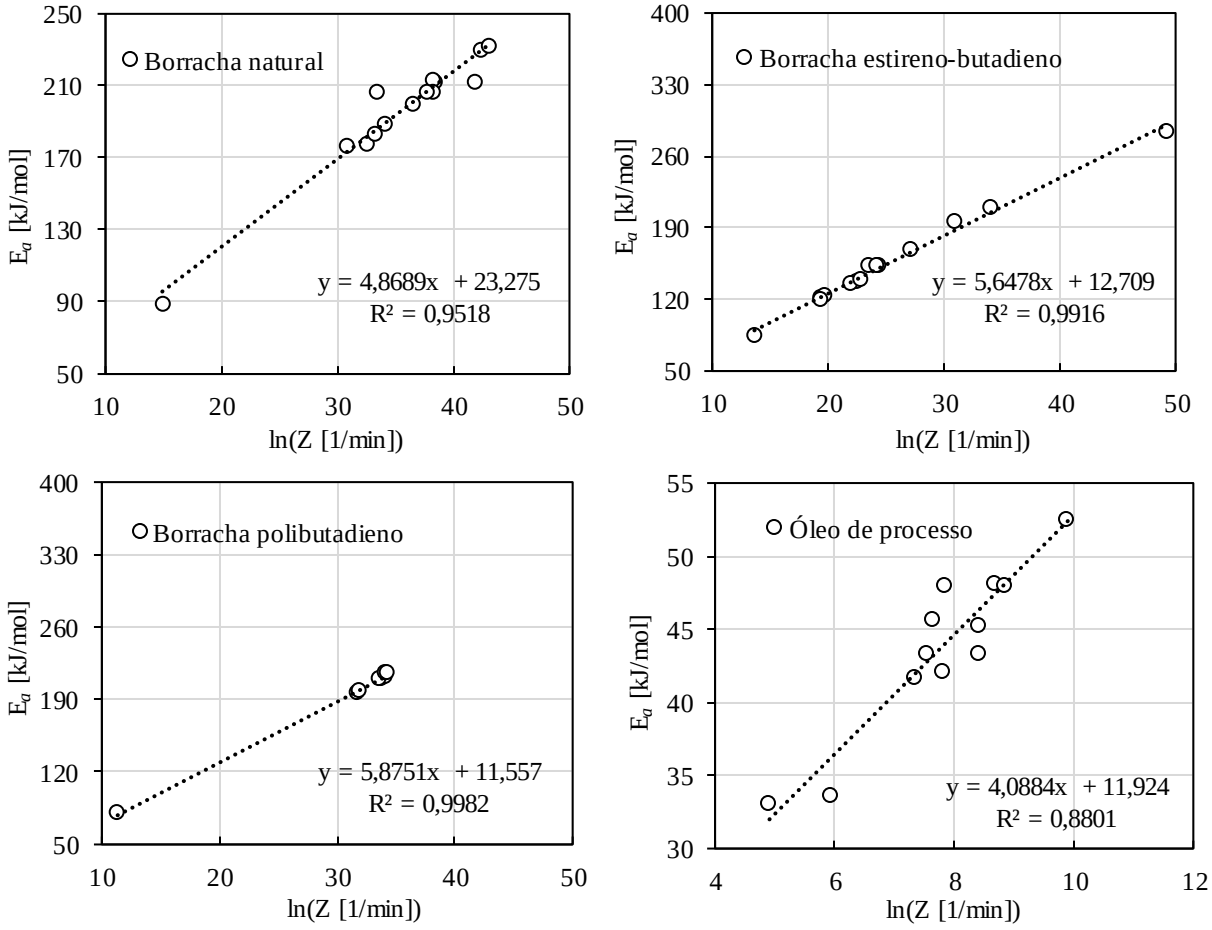
Fonte: Elaboração própria do autor.

As Tabelas 9, 10, 11 e 12 mostram que os valores dos parâmetros cinéticos Z, E_a e s, não são únicos para cada componente, mas mudam com a taxa de aquecimento e a ordem da reação. Contudo, segundo Vyazovkin (2015), existe uma relação linear entre cada conjunto de valores Z e E_a, chamada efeito de compensação, independente do modelo de reação utilizado. A equação (4) mostra a relação linear existente entre os valores de Z e E_a para cada componente.

$$\ln Z = aE_a + b \tag{4}$$

Para evidenciar o efeito compensatório existente entre os valores de E_a e Z mostrados anteriormente nas Tabelas 9-12, a Figura 11 é apresentada.

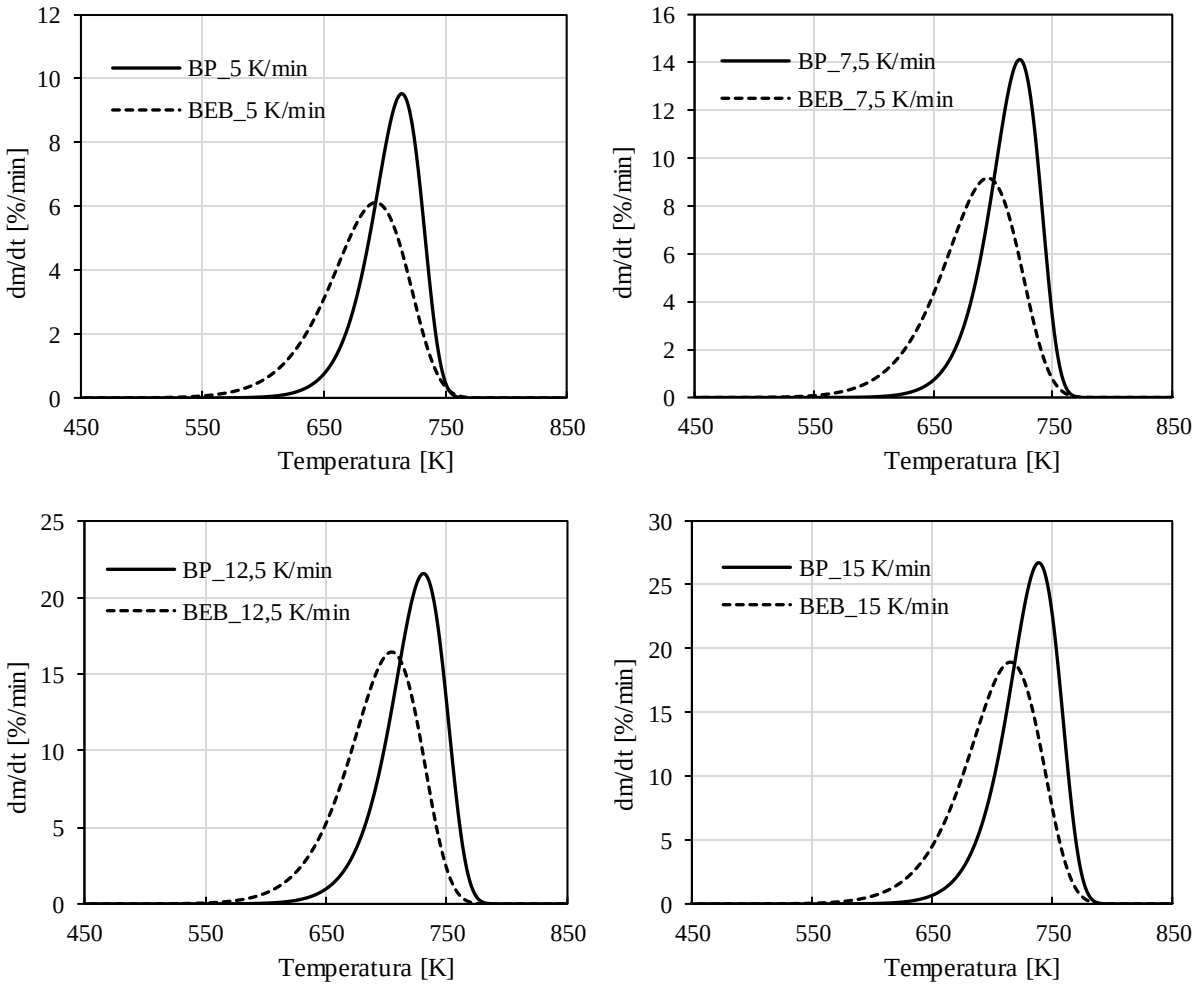
Figura 11 – Efeito compensatório entre E_a e Z dos principais componentes do pneu



Fonte: Elaboração própria do autor.

Embora, os valores de E_a e Z para as borrachas do pneu foram reportados por autores diferentes e em anos distintos, eles mostram que estão relacionados, pelo que pode se afirmar que identificam uma substância específica. No entanto, os parâmetros cinéticos do óleo de processo apresentam um menor comportamento linear que pode estar associada à natureza dos óleos utilizados na manufatura do pneu, os quais podem ser de dois tipos: aromáticos ou naftênicos. Por outro lado, observa-se na Figura 11 que a borracha estireno-butadieno e a borracha polibutadieno possuem uma relação linear similar dos seus parâmetros cinéticos Z e E_a. Por conseguinte, ambas as borrachas apresentam taxas de degradação semelhante, conforme é observado na Figura 12, para diferentes taxas de aquecimento.

Figura 12 – Curvas das taxas de degradação da borracha estireno-butadieno (BEB) e borracha polibutadieno (BP), em diferentes taxas de aquecimento



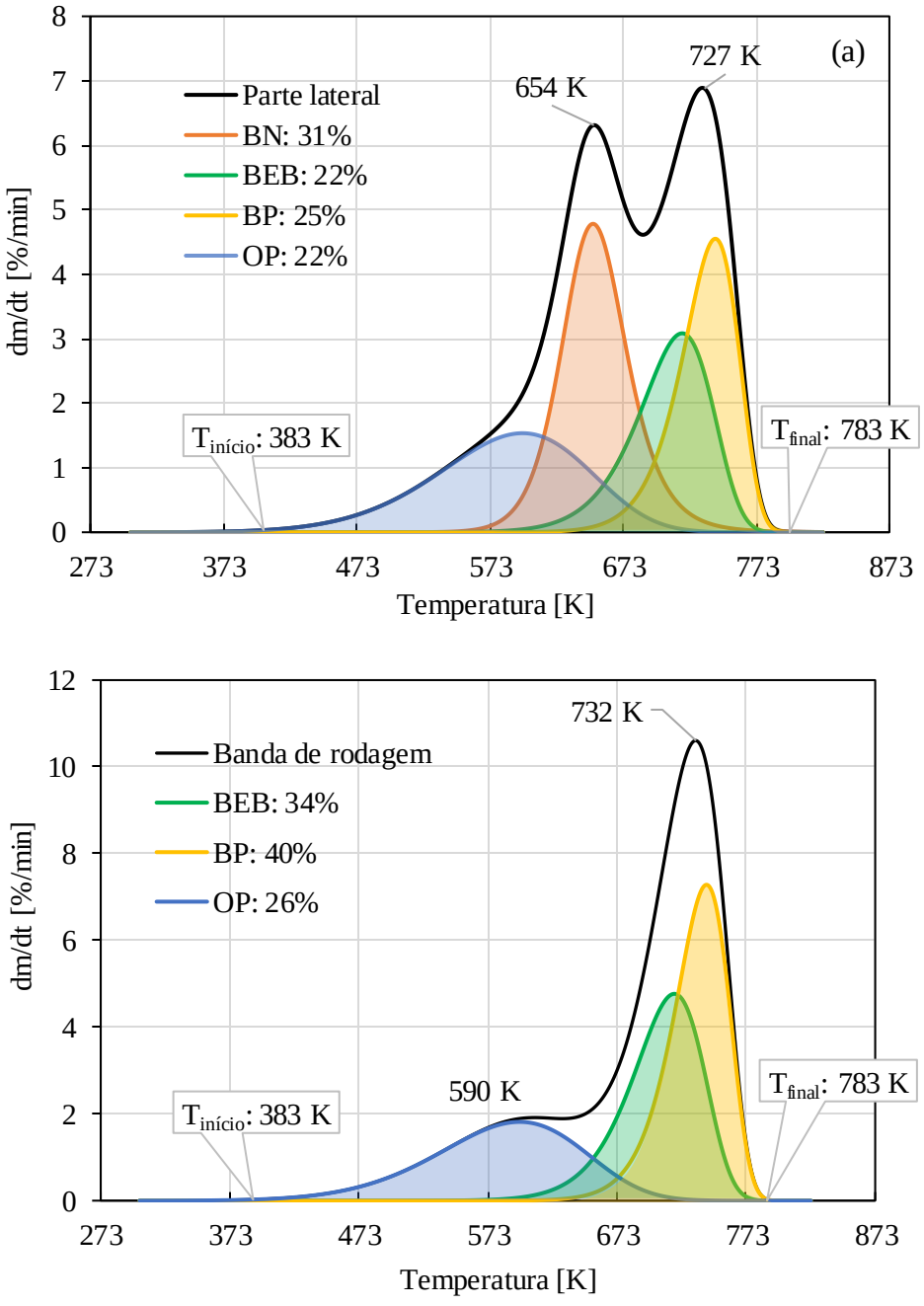
Fonte: Elaborado a partir de dados publicados por Kim *et al.* (1995).

A observação principal na Figura 12 é o deslocamento da temperatura em que a taxa de degradação máxima da BP e BEB é alcançada para as diferentes taxas de aquecimento aplicadas. Por exemplo, para a BP a 5 K/min, a temperatura correspondente à taxa máxima de degradação foi de 718 K e aumentou em 7, 14 e 23 K para as taxas de aquecimento de 7,5, 12,5 e 15 K/min, respectivamente. Em geral, utilizar diferentes taxas de aquecimento modifica a cinética de degradação dos componentes do pneu, pois propriedades como a condutividade do material podem limitar a transferência de calor e em consequência dificultar atingir uma distribuição de temperatura uniforme na partícula de material pirolisada

Por outro lado, identificar as condições ótimas da degradação do pneu, envolve ter prévio conhecimento da degradação de cada um dos seus componentes, cujas quantidades podem

mudar segundo o tipo e a parte do pneu. Como exemplo, para duas amostras de pneu de passeio, sendo a composição mássica da primeira 31% de BN, 22% de BEB, 25% de BP e 22% de OP (vide Tabela 8), e a segunda composta por 34% de BEB, 40% de BP e 26% de OP (vide Tabela 8). A primeira amostra corresponde à parte lateral do pneu e a segunda à parte da banda de rodagem. A curva da taxa de degradação para cada amostra é apresentada na Figura 13, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

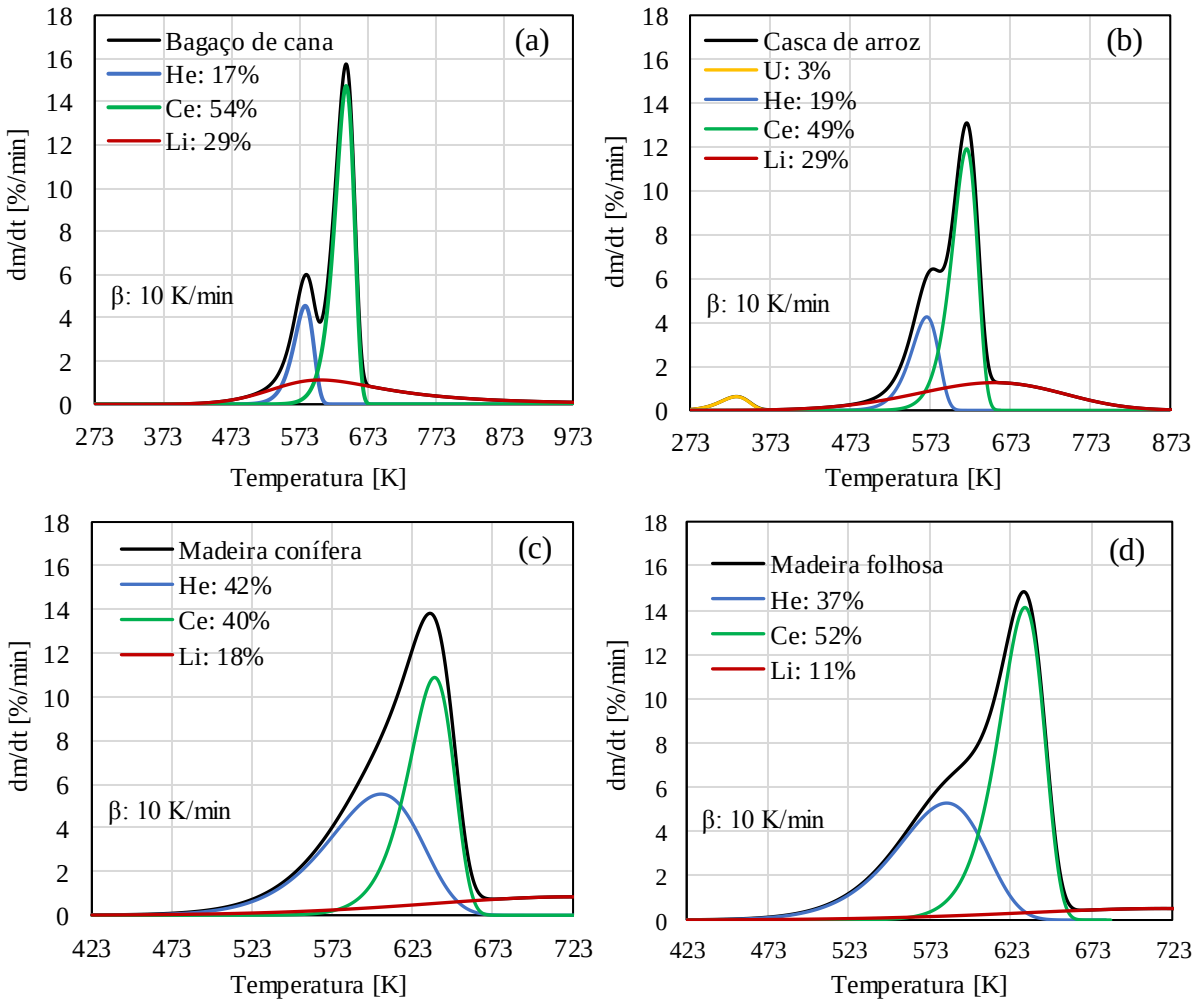
Figura 13 – Taxas de degradação a 10 K/min: (a) parte lateral e (b) banda de rodagem do pneu



Fonte: Elaborado a partir de dados publicados por Yang *et al.* (1993).

De acordo com a Figura 13, a pirólise do pneu se inicia com a degradação do óleo de processo e finaliza com o consumo total da borracha polibutadieno e borracha estireno-butadieno a uma temperatura próxima de 783 K. No entanto, esse valor de temperatura pode variar segundo a taxa de aquecimento aplicada. No trabalho de Yang *et al.* (1993), a temperatura final da pirólise da BEB mudou de ~698 a ~783 K quando a taxa de aquecimento aumentou de 1 a 40 K/min. Assim, o conteúdo de borracha polibutadieno ou estireno-butadieno definirão a temperatura e tempo requerido para pirolisar uma amostra de pneu. O mesmo fato é observado para as biomassas vegetais, sendo a lignina o componente que define a temperatura em que o máximo valor de conversão é obtido, conforme mostra a Figura 14.

Figura 14 – Curvas das taxas de degradação para diferentes biomassas vegetais: (a) bagaço de cana, (b) casca de arroz, (c) madeira conífera e (d) madeira folhosa



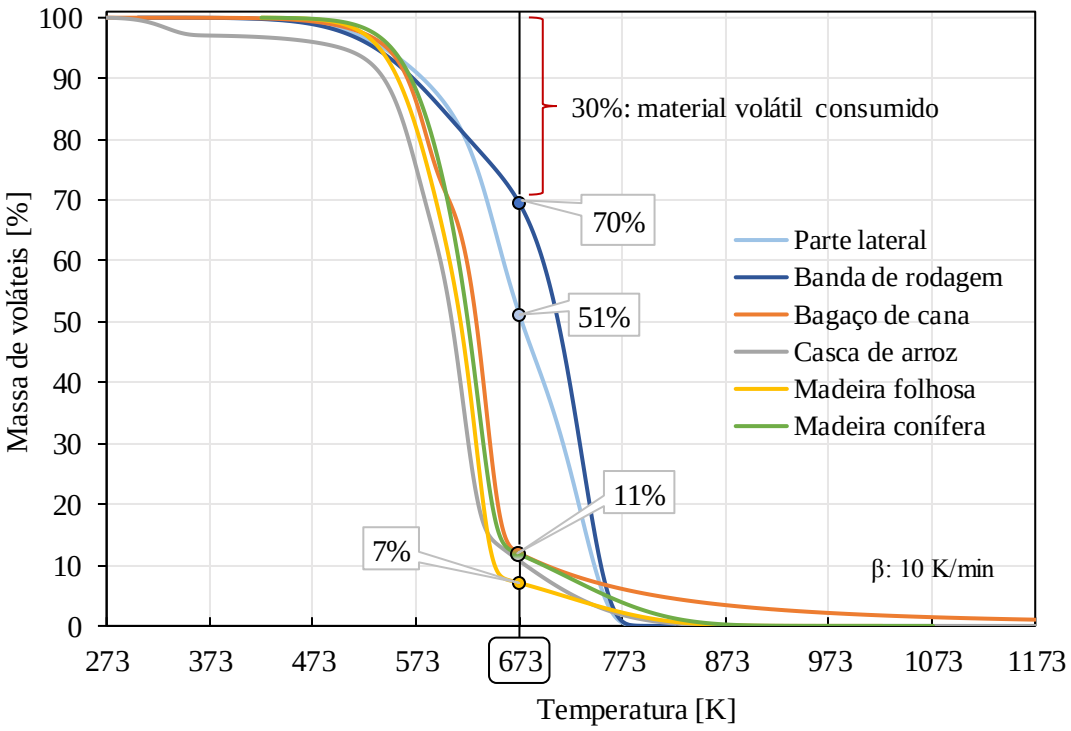
U: umidade; He: hemicelulose; Ce: celulose; Li: lignina

Fonte: Elaborado a partir de dados publicados por Manyà *et al*. (2003), Gronli *et al*. (2002), Teng e Wei (1998).

A principal diferença entre a degradação do pneu e a biomassa vegetal é a temperatura final do processo de pirólise. Segundo Caballero *et al.* (1995) a lignina se decompõe em um intervalo de temperaturas entre 423 e 1023 K. As Figuras 14a e 14b foram reproduzidas a partir dos dados publicados por Teng e Wei (1998) e Manyà *et al.* (2003), respectivamente, cujas faixas válidas de temperatura não foram especificadas. Por outro lado, as Figuras 14c e 14d foram determinadas dos dados publicados por Gronli *et al.* (2002), sendo, segundo o autor, válidos para a faixa de temperatura entre 423 a 723 K.

A temperatura final do processo de pirólise de biomassas desempenha um papel importante no rendimento dos seus produtos, pois dele depende a produção de voláteis e de resíduo sólido (negro de fumo). Contudo, a temperatura final de pirólise afeta às biomassas vegetais e o pneu de forma diferente. Nas Figuras 13 e 14 observa-se que a borracha sintética, que representa acima de 40% da massa volátil do pneu, começa sua degradação a 673 K, enquanto a celulose e hemicelulose, que representam acima de 70% do material volátil das biomassas vegetais, degradam-se completamente. Para ilustrar esse fato, apresenta-se a Figura 15, a qual foi obtida da integração dos dados mostrados nas Figuras 13 e 14.

Figura 15 – Curva de degradação do material volátil no pneu e em biomassas vegetais



Fonte: Elaborado a partir de dados publicados por Yang *et al.* (1993), Manyà *et al*. (2003), Gronli *et al*. (2002), Teng e Wei (1998).

A Figura 15 exibe a diferença existente entre a quantidade de material volátil consumido da biomassa vegetal e do pneu a uma temperatura de 673 K. Enquanto as amostras de pneu da parte lateral e banda de rodagem perdem 30 e 49% do conteúdo de material volátil, respectivamente, as amostras de biomassa vegetal perdem quase o 90%. Apesar do pneu perder seus voláteis completamente em temperaturas menores que as biomassas vegetais, estas últimas perdem uma maior quantidade de voláteis em temperaturas menores a 773 K. Por conseguinte, aplicar temperaturas menores a 773 K, no caso das biomassas vegetais, pode ser a ideal se o objetivo é alcançar elevados valores de conversão a custo de menor gasto energético, sendo o intervalo de 673 a 773 K uma possibilidade, pois garante a conversão total da hemicelulose, celulose e parte da lignina. Por outro lado, a pirólise de pneus pode ser completada em temperaturas acima de 773 K, no entanto, a demanda energética pode ser maior que na pirólise de biomassas, pois, enquanto a pirólise de biomassa vegetal é completada quase a 673 K, a borracha sintética do pneu apenas está iniciando a se degradar.

Alguns trabalhos (YANG *et al.* 2013; DAUGARD e BROWN, 2003; REED e GAUR, 1997) declararam que a demanda energética requerida para a pirólise de biomassas vegetais não ultrapassa o valor de 3,5 kJ/g de biomassa para temperaturas menores a 1273 K. Yang e colaboradores (2013) calcularam o calor requerido para a pirólise de cinco tipos de biomassa (cedro, pinho, salgueiro, bambu e bambu sasa). A média dos valores estimados foi de 1,2 kJ/g para uma temperatura de 773 K, e aumentou a 1,5 kJ/g quando se elevou a temperatura até 823 K. Por outro lado, Daugard e Brown (2013) avaliaram a influência da composição de dois tipos de biomassa: lenhosas (pinho e carvalho) e herbáceas (palha de milho e casca de aveia). Os resultados mostraram que biomassas lenhosas precisaram de maior quantidade de calor para serem pirolisadas que as biomassas herbáceas. Para o pinho e carvalho, o calor de pirólise requerido, para uma temperatura de 773 K, foi de 1,77 ± 0,33 e 1,61 ± 0,26 kJ/g, respectivamente, enquanto a palha de milho e casca de aveia requereram 1,53 ± 0,56 e 1,04 ± 0,18 kJ/g, respectivamente. No trabalho de Reed e Gaur (1997), uma temperatura de 1273 K foi aplicada para pirolisar uma partícula de bétula, sendo obtido um valor médio de 3,22 kJ/g como o calor de pirólise requerido.

Apesar de existir trabalhos focados em determinar a demanda energética do processo de pirólise de biomassas vegetais, a informação é escassa e dispersa sobre o estudo dos requerimentos energéticos da pirólise de pneus. Alguns pesquisadores como Song *et al*. (2017), Frigo *et al.* (2014) e Lopez *et al.* (2009) forneceram algumas informações sobre o assunto, mas estas não são discutidas e são resultados indiretos que podem ser obtidos das condições operacionais dos arranjos experimentais utilizados. No trabalho de Song *et al.* (2017) foi

avaliada a influência do nível de potência na pirólise por micro-ondas de material de pneu. As potências aplicadas para pirolisar uma amostra de pneu de 30 g foram 270, 450 e 720 W, as quais precisaram de um tempo de 30 minutos cada para completar a pirólise, atingindo uma temperatura de 688, 771 e 847 K, respectivamente, no final do processo. Frigo *et al.* (2014) operaram um sistema de pirólise de operação continua que permitia alcançar temperaturas entre 573 e 773 K por meio do uso de resistências elétricas externas. O consumo de energia do motor elétrico, que acionava o sistema continuo, e as resistências elétricas esteve na faixa de 2,1 e 0,90 kWh/kg de pneu. Lopez *et al.* (2009) trabalhou com um sistema de pirólise piloto por batelada a uma temperatura de operação de 823 K, a qual precisou queimar 0,15 kg de propano por quilograma de pneu pirolisado. Por outro lado, no trabalho de revisão de Antoniou e Zabaniotou (2013), o reporte nº 1364 da CalRecovery (1995) foi citado, este se refere ao calor necessário para sustentar a pirólise do pneu, parecendo este estar entre 1,47 e 2,38 kJ/g de pneu (faixa de temperatura não especificada).

3.2 PRODUTOS DE PIRÓLISE DE PNEU: FORMAÇÃO E PROPRIEDADES

Durante a pirólise do pneu, material volátil é liberado deixando a partícula degradada composta quase na sua totalidade por carbono. O material volátil em fase vapor e o resíduo sólido resultante constituem os principais produtos da pirólise, cujos rendimentos dependem da temperatura de pirólise (T_{piro}). Um mecanismo de reação global (único passo) para a pirólise de pneus pode ser escrito, segundo a equação (5),

$$\left[Pneu_{(sólido)} \right]_{T_{ambiente}} \rightarrow \left[\xi \; resíduo\; sólido_{(sólido)} + \psi \; material\; volátil_{(vapor)} \right]_{T_{piro}} \tag{5}$$

sendo $\xi + \psi = 1$. No entanto, a temperatura ambiente, parte do material volátil muda de fase a liquido e recebe o nome de óleo pirolítico de pneu (OPP), enquanto a fração não condensável é chamada de gás de pirólise de pneu (GPP), isto é,

$$\left[\psi \; material\; volátil_{(vapor)} \right]_{T_{piro}} \rightarrow \left[\psi_1 \; OPP_{(líquido)} + \psi_2 \; GPP_{(gás)} \right]_{T_{ambiente}} \tag{6}$$

De acordo com Senneca *et al.* (1999), embora o rendimento de voláteis ψ seja quase independente da taxa de aquecimento (5-900 K/min), sua composição é afetada, ou seja, os

rendimentos ψ_i do OPP e do GPP são influenciados pela taxa de aquecimento aplicada. Para explicar esse fato, Senneca e colaboradores (1999) propuseram o seguinte mecanismo geral:

1) $P \rightarrow Vo_1 + I_1$ ----- Cisão da cadeia principal

2a) $I_1 \rightarrow Vo_2$

2b) $I_1 \rightarrow I_2$ ----- Despolimerização

2c) $I_2 \rightarrow Vo_3$

Pirólise primária

3) $I_2 \rightarrow I_3$ ----- Ciclização

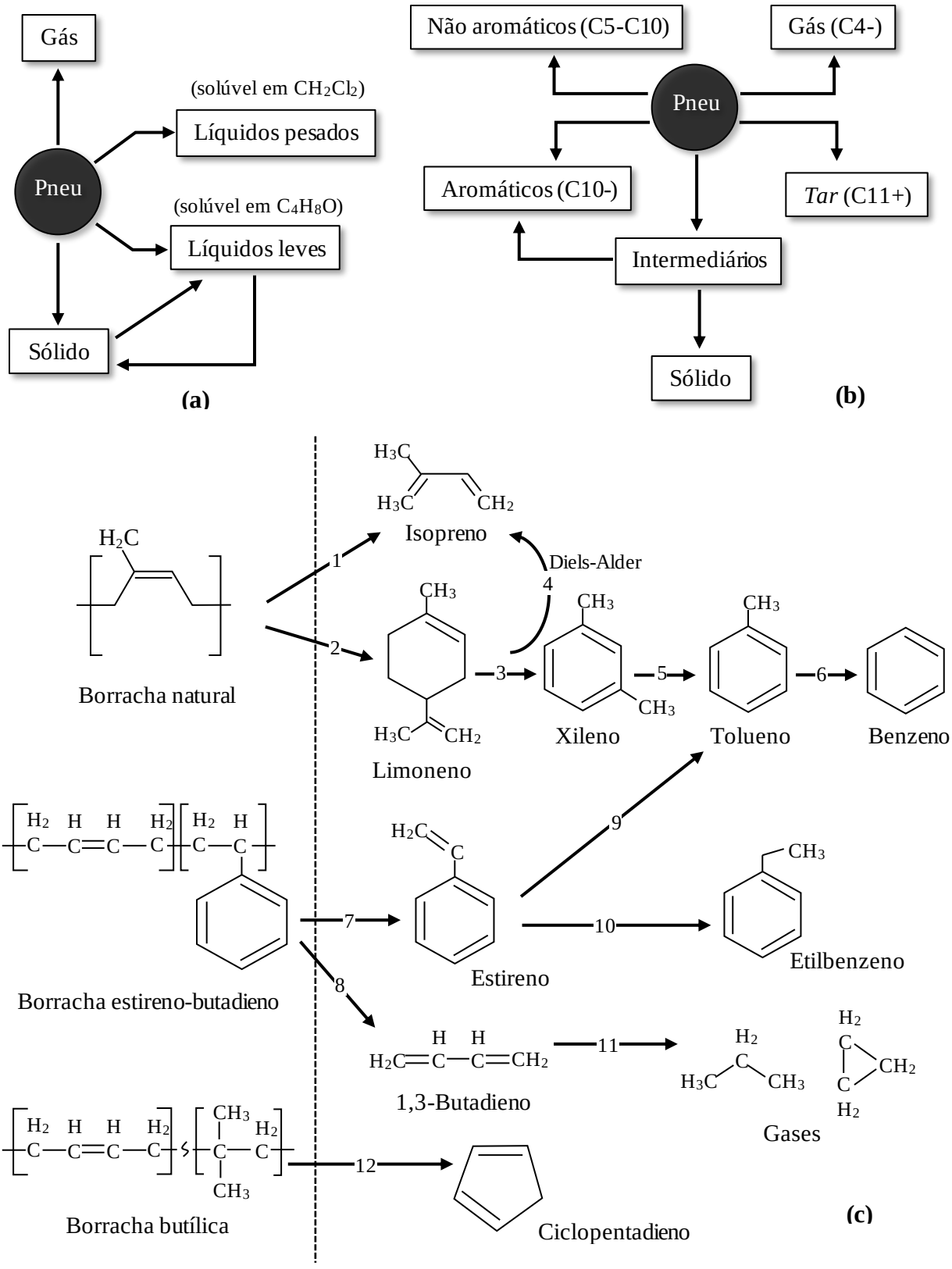
4) $I_3 \rightarrow Vo_4 + I_4$ ----- Degradação de produtos da ciclização

Pirólise secundária

Sendo *P* uma molécula de cadeia orgânica típica dos constituintes poliméricos do pneu (borracha natural, borracha estireno-butadieno ou borracha polibutadieno). Supõe-se que o passo 1) é a cisão da cadeia original *P*. O resultado é a formação de um intermediário I_1 (radicais) e voláteis Vo_1. O intermediário I_1 pode despolimerizar diretamente ao longo da reação 2a), com formação de voláteis Vo_2, ou também, pode se transformar em um segundo intermediário I_2 (via reação 2b)), e posteriormente despolimerizar, com a formação de novos voláteis Vo_3. As reações 1) e 2) agrupadas são responsáveis pela pirólise primária do pneu. Outra etapa extremamente importante envolve a ciclização do radical intermediário I_2 ao longo da reação 3). Essa reação, que compete com a despolimerização, produz o resíduo I_3 que possui maior estabilidade, que apenas a temperaturas elevadas experimenta degradação adicional, resultando o resíduo final I_4 e os voláteis Vo_4. Por conseguinte, a reação 4) é a responsável da pirólise secundária. Uma observação importante no modelo cinético proposto por Senneca *et al.* (1999) é que a elevadas taxas de aquecimento (100 e 900 K/min) todos os vapores formados têm sua origem na pirólise primaria, isto é, a reação de ciclização é reduzida.

Outros mecanismos simplificados para descrever a pirólise do pneu foram propostos por autores como Menares *et al.* (2020), Miranda *et al.* (2013), Cheung *et al.* (2011) e Olazar *et al.* (2008). Alguns desses mecanismos são apresentados na Figura 16.

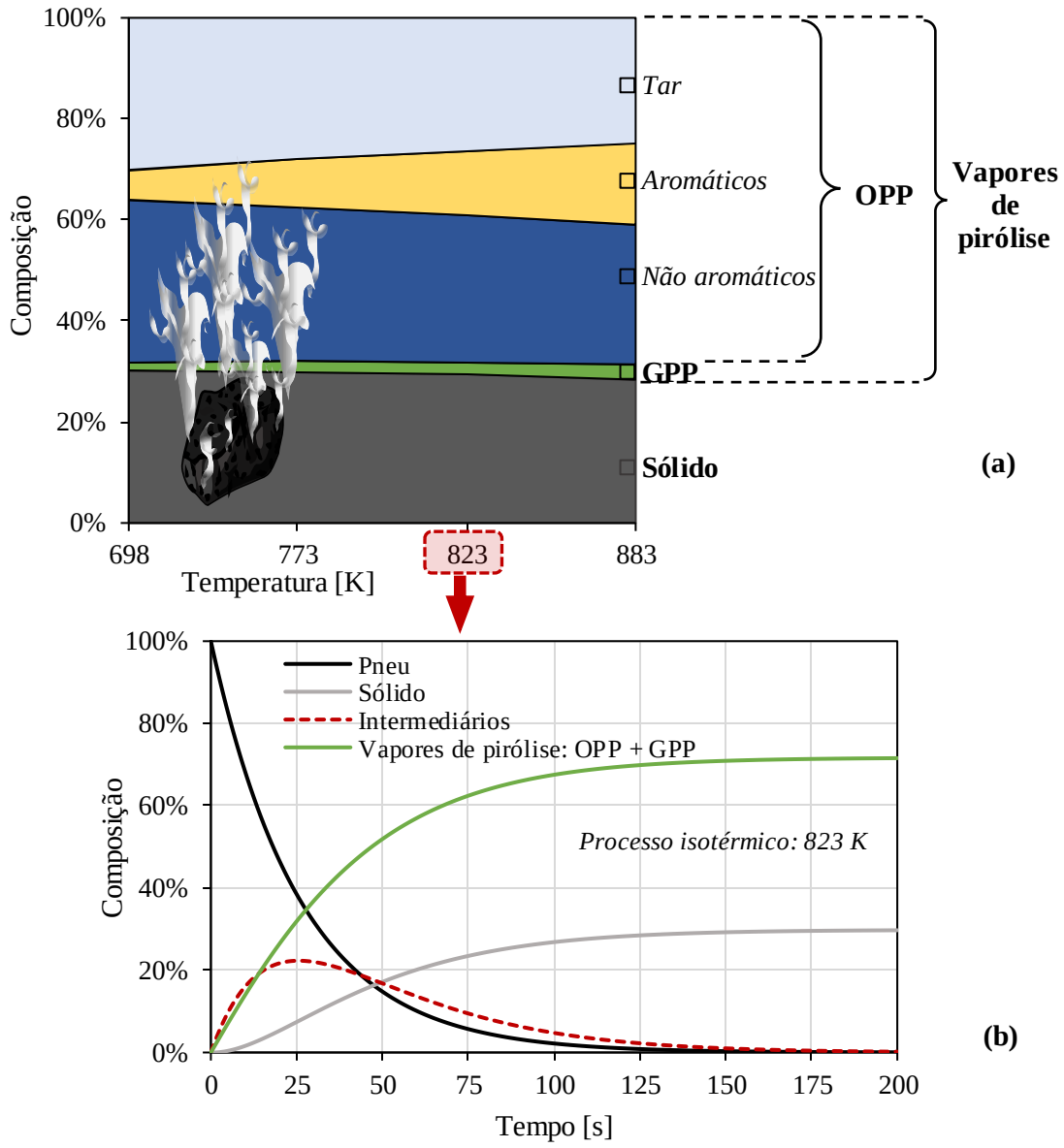
Figura 16 – Mecanismos da pirólise do pneu propostos por: (a) Miranda *et al.* (2013), (b) Olazar *et al.* (2008) e (c) Menares *et al.* (2020)



Fonte: Adaptado de Menares *et al*. (2020), Miranda *et al*. (2013) e Olazar *et al*. (2008).

Os mecanismos apresentados na Figura 16 constituem tentativas de explicar o processo de pirólise do pneu, sendo que na realidade, o número de reações envolvidas pode atingir várias centenas. A proposta de Miranda *et al.* (2014) foi construída a partir de dados obtidos de um reator de leito fixo, enquanto Olazar *et al.* (2008) obteve seus dados de um reator de leito de jorro cônico. O mecanismo proposto por Menares *et al.* (2020) baseou-se em testes realizados em um pirolisador analítico acoplado a um cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massa (Py-GC/MS). Para ilustrar os resultados que podem ser obtidos da Figura 16, o mecanismo simplificado sugerido por Olazar *et al.* (2008) é utilizado para construir a Figura 17.

Figura 17 – Evolução dos produtos da pirólise do pneu em função: (a) temperatura e (b) tempo

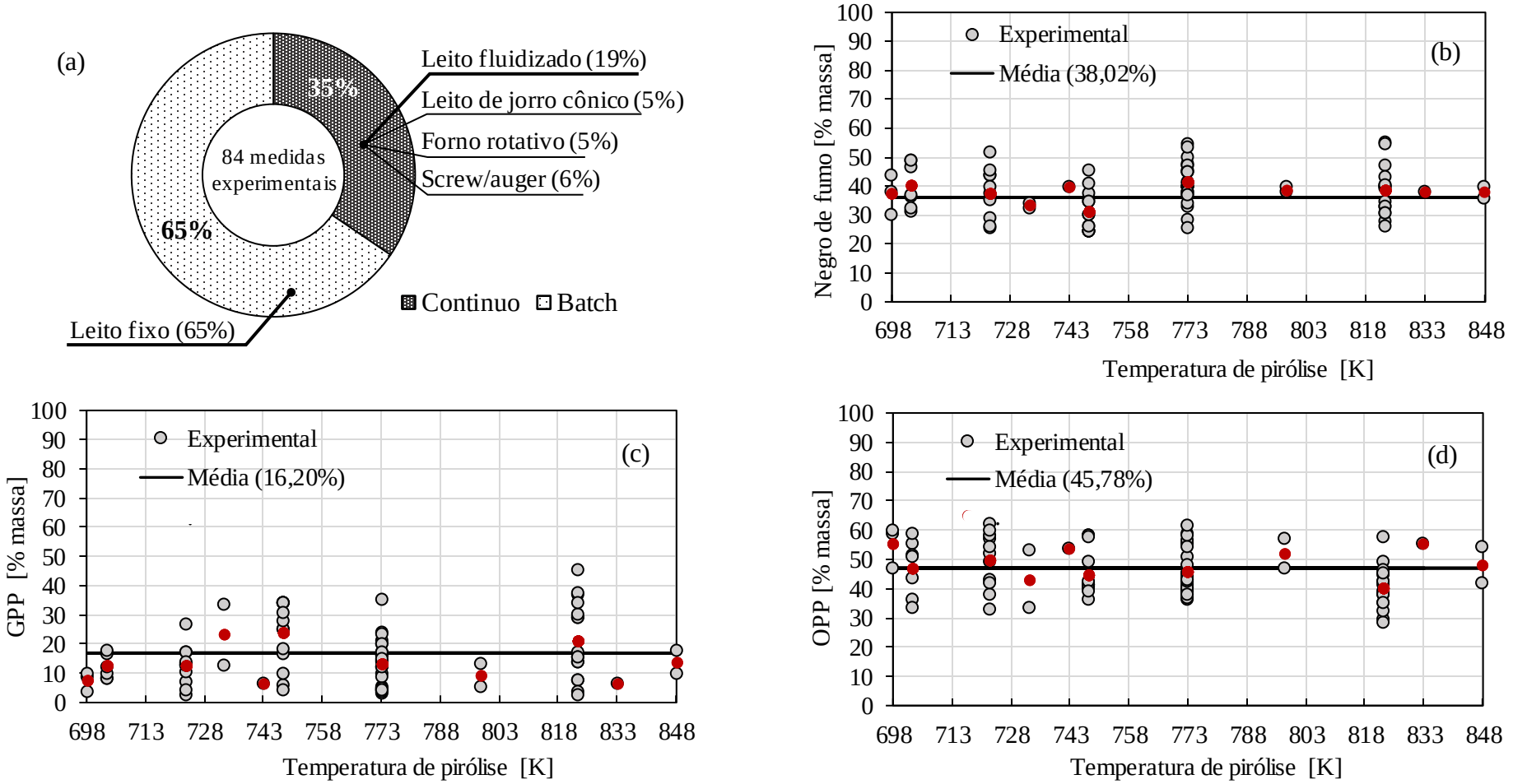


Fonte: Elaborado a partir de dados publicados por Olazar *et al.* (2008) e Nikisiar, Sohrabi e Rahimi (2013).

A Figura 17a pode representar a operação típica de um reator por batelada, cuja rapidez de aquecimento vem definida pela taxa de aquecimento aplicada. Segundo a Figura 17a, o aumento da temperatura favorece a formação de compostos aromáticos na composição do óleo pirolítico de pneu (OPP). Observações similares foram apresentadas por Alvarez *et al.* (2017), Lopez *et al*. (2017), Lopez *et al*. (2009), Laresgoiti *et al*. (2004), Li *et al.* (2004) e Rodriguez *et al*. (2001). Adicionalmente, na Figura 16a observa-se que quanto maior for a temperatura, maior é a quantidade de vapores de pirólise liberado pela partícula de pneu, e a porcentagem de gás de pirólise de pneu (GPP) é favorecido por esse acréscimo. Por outro lado, a Figura 17b representa a operação típica de um reator de operação continua trabalhando a uma temperatura fixa, sendo o tempo de pirólise definido pela vazão mássica de alimentação do reator. Segundo a Figura 17b, o tempo requerido para pirolisar uma partícula de pneu a 823 K será de 200 segundos, aproximadamente, ou seja, o regime permanente será atingido nesse tempo, pois a formação dos produtos de pirólise torna-se estável.

Resulta importante perceber que diversos fatores, como o tipo de reator, temperatura de operação, pressão de operação, composição do pneu, tamanho de partícula, geometria da partícula, ambiente de reação, vazão do gás de purga, tempo de residência dos vapores de pirólise e taxa de aquecimento podem afetar o rendimento de cada um dos produtos de pirólise do pneu. Se um único fator é escolhido como o mais significativo no rendimento dos produtos de pirólise (negro de fumo, GPP, OPP), logo os outros podem ser interpretados como erros sistemáticos ou fossilizados durante uma medida. A literatura evidencia que o parâmetro mais influente é a temperatura (RAJ *et al.*, 2013; MARTINEZ *et al.* 2013; WILLIAM *et al.*, 2013), por conseguinte, uma compilação de dados experimentais dos rendimentos mássicos do negro de fumo, GPP e OPP em função da temperatura foi realizada na faixa de 698 a 848 K (KORDOGHLI *et al.*, 2017a; LOPEZ *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016; MARTINEZ *et al.*, 2013; AYDIN e ILKILIÇ 2012; DIEZ *et al.*, 2005; KYARI *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2004; RODRIGUEZ *et al.*, 2001; BARBOOTI *et al.*, 2004; UCAR *et al.*, 2005; JITKARNKA *et al.*, 2007; BERRUECO *et al.*, 2005; DAI *et al.*, 2001; QU *et al.*, 2006; BARBOOTI *et al.*, 2014; CHOI *et al.*, 2014; CUNLIFFE e WILLIAMS, 1998; DIEZ *et al.*, 2004; FRIGO *et al.*, 2014; GALVAGNO *et al.*, 2002; ISLAM *et al.*, 2008; KAR, 2011; LARESGOITI *et al.*, 2000; LARESGOITI *et al.*, 2004; LEUNG *et al.*, 2002; LOPEZ *et al.*, 2011; LOPEZ *et al.*, 2009; NAMCHOT e JITKARNKA, 2016; ABNISA e DAUD, 2015; SANAHUJA-PAREJO *et al.*, 2018; RAJ *et al.*, 2013), conforme é apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Rendimentos mássicos em função da temperatura obtidos de (a) diferentes tipos de reatores do (b) negro de fumo, (c) GPP e (d) OPP



Fonte: Elaboração própria do autor.

Os rendimentos dos produtos de pirólise de pneu apresentados na Figura 18 derivam de processos de pirólise convencionais, isto é, sem utilização de catalisadores ou outros tipos de biomassa (co-pirólise) que possam modificar o rendimento de cada um deles. Os pontos vermelhos representam a média dos valores experimentais fornecidos na mesma temperatura. Os dados apresentados correspondem a 84 medidas coletadas da literatura citada, sendo que 65% pertenceram a reatores tipo *batch* (batelada) e o restante a reatores contínuos. Na faixa de temperatura de 698 a 848 K pode ser observado (pontos vermelhos) que existe uma tendência central, apesar de serem dados provenientes de diferentes condições operacionais. Por conseguinte, podem ser estabelecidos intervalos de confiança para a média de cada um dos rendimentos dos produtos de pirólise, os quais podem ser assumidos como valores representativos na faixa de temperatura de 698 a 848 K. Se uma confiabilidade de 95% é estabelecida, em seguida os intervalos de confiança para o rendimento mássico de negro de fumo, GPP, e OPP serão 38,02 ± 1,69, 16,20 ± 2,25 e 45,78 ± 1,86%, respectivamente. No entanto, algumas propriedades dos produtos de pirólise, como a composição elementar e o poder calorífico, podem ser influenciadas pela temperatura na faixa de 698 a 848 K, conforme é discutido nas seções subsequentes.

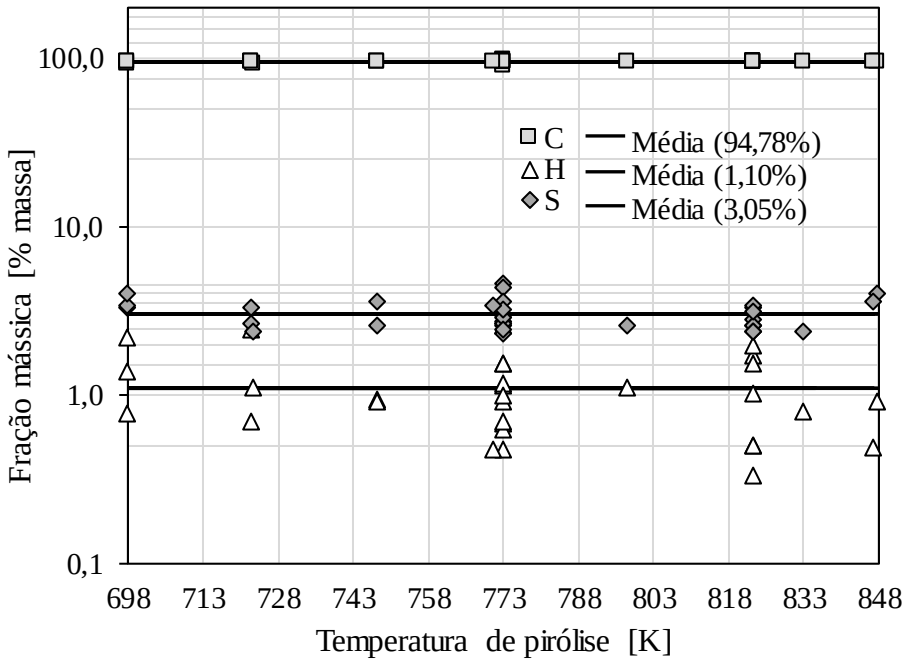
3.2.1 Produto sólido da pirólise de pneus: negro de fumo

O produto final, após a partícula de pneu ter perdido seus voláteis, recebe o nome de negro de fumo, cuja composição mostra uma predominância do carbono. De acordo com Diez *et al.* (2004), apesar do negro de fumo possuir um poder calorífico superior (PCS) menor que o do pneu original, este pode ser comparado com um carvão (*coal*) de boa qualidade. Um dos usos imediatos do negro de fumo de pneu é a produção de carvão ativado, mas existem outras aplicações para ele, como material de enchimento de pavimento de estradas, semi-reforço para peças de borracha de baixo grau, pigmentos de tinta de impressão, entre outros (MARTINEZ *et al.*, 2013).

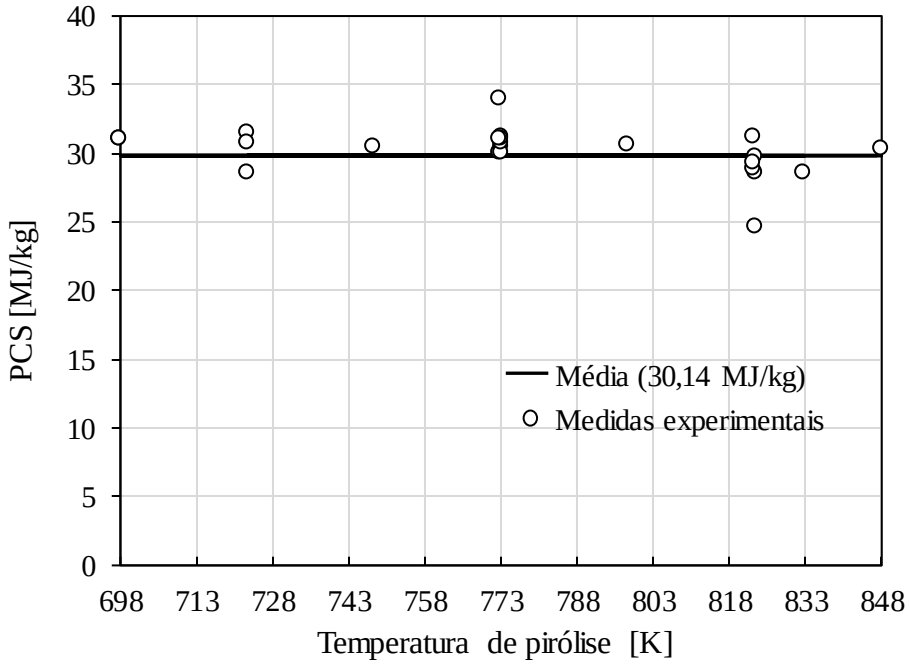
Em geral, a composição elementar e o poder calorífico do negro de fumo de pneu são influenciados pela temperatura de pirólise, mas podem ser estimados valores médios em um intervalo específico de temperatura. Dados experimentais da composição elementar e PCS na faixa de 698 a 848 K foram compilados da literatura (KORDOGHLI *et al.*, 2017; LOPEZ *et al.*, 2017; MARTINEZ *et al.*, 2013; DIEZ *et al.*, 2005; KYARI *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2004; RODRIGUEZ *et al.*, 2001; UCAR *et al.*, 2005; BERRUECO *et al.*, 2005; CHOI *et al.*, 2014; CUNLIFFE e WILLIAMS, 1998; DIEZ *et al.*, 2004; FRIGO *et al.*, 2014; GALVAGNO *et al.*,

2002; LOPEZ *et al.*, 2011; ABNISA e DAUD, 2015; LOPEZ *et al.*, 2009; HELLEUR *et al.*, 2001; OLAZAR *et al.*, 2008; SONG *et al.*,2017) e apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Compilação de dados experimentais na faixa de temperatura de 698 a 848 K: (a) composição elementar e (b) PCS do negro de fumo de pneu



(a)



(b)

Fonte: Elaboração própria do autor.

Todos os dados apresentados na Figura 19a foram expressos em uma base livre de umidade e compostos inorgânicos. Os dados compilados da fração mássica de N e O não foram exibidos na Figura 19a, pois a soma de ambas as quantidades foi desprezível (<1,1%). Apesar de não ser significativamente alterada a relação hidrogênio/carbono na faixa de 698-848K, segundo GALVAGNO *et al.* (2002, *apud* BOUVIER e GELUS, 1986), seu valor é reduzido com o aumento da temperatura, evidenciando o maior grau de aromatização do negro de fumo e uma estrutura significativamente mais semelhante ao carbono. Se uma confiabilidade de 95% é estabelecida para as frações mássicas médias de C, H e S no negro de fumo da Figura 19a, os intervalos de confiança obtidos serão 94,78 ± 0,43, 1,10 ± 0,22 e 3,05 ± 0,21%, respectivamente, para o intervalo de temperatura de 698 a 848 K. Por outro lado, na Figura 19b observa-se que o PCS varia entre 24,60 e 33,90 MJ/kg no intervalo de 698 a 848 K. Assim, o intervalo de confiança para o valor médio dos valores apresentados será 30,14 ± 0,73 MJ/kg, se uma confiabilidade de 95% é definida.

A composição elementar do negro de fumo de pneu exibe uma grande semelhança com o grafito, cujo grau de grafitização é favorecido pelo aumento da temperatura do processo de pirólise (GALVAGNO *et al.*, 2002). Uma tendência similar observa-se no negro de fumo de biomassas vegetais, os quais possuem uma porcentagem mássica de carbono que varia entre 85 e 95% para temperaturas acima de 1073 K (NEVES *et al.*, 2011). A composição elementar do negro de fumo de pneu se situa entre a composição do negro de fumo de biomassas vegetais e do grafito, pelo que resulta viável assumir que o valor do seu calor especifico também pode estar entre os valores de ambas as espécies. Existem correlações experimentais que possibilitam o cálculo do poder calorífico do negro de fumo de biomassa vegetal ($c^o_{p,biomassa}$) (HASSELI *et al.*, 2011) e do grafito ($c^o_{p,grafito}$) (McBRIDE, 2002) para uma ampla faixa de temperaturas, conforme às apresentadas nas equações (7) e (8).

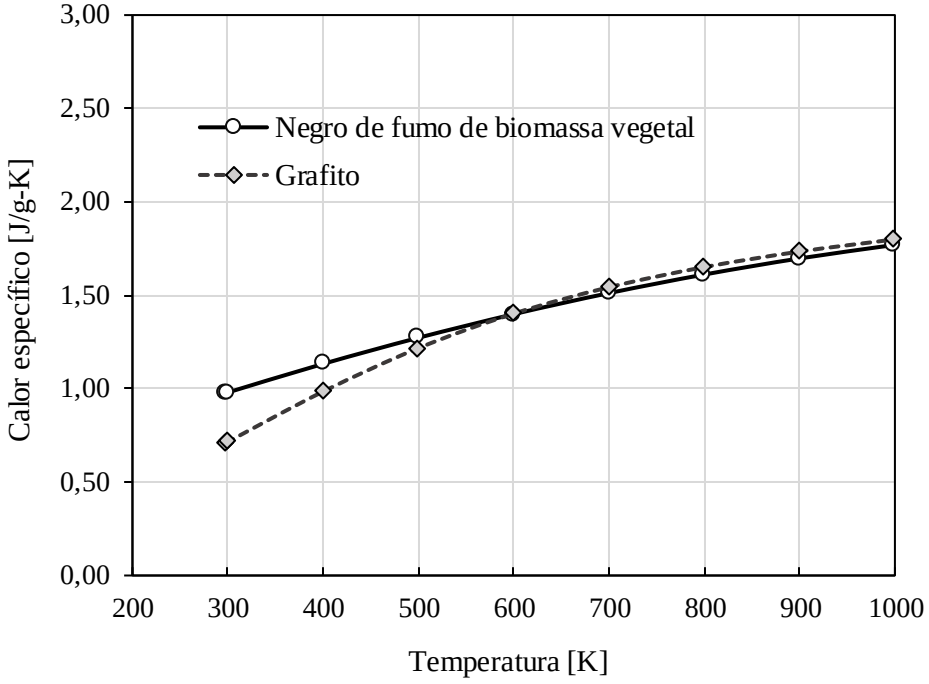
$$c^o_{p,biomassa}(T) = 0,44 + 2\times10^{-3}T - 6,7\times10^{-7}T^2 \tag{7}$$

$$c^o_{p,grafito}(T)\big/R = a_1T^{-2} + a_2T^{-1} + a_3 + a_4T + a_5T^2 + a_6T^3 + a_7T^4 \tag{8}$$

Sendo T a temperatura absoluta, R a constante universal dos gases e a_i os coeficientes NASA Glenn, cujos valores são encontrados em McBride (2002). Para evidenciar a proximidade dos

valores do calor especifico do negro de fumo de biomassa vegetal e do grafito, a Figura 20 é apresentada, a qual foi determinada a partir das equações (7) e (8).

Figura 20 – Calor específico do negro de fumo de biomassa vegetal e do grafito



Fonte: Elaborado a partir de dados publicados por Hasseli *et al.* (2011) e McBride (2002).

A Figura 20 permite enxergar que a partir da temperatura de 600 K, o calor específico do negro de fumo de biomassa vegetal e do grafito não mostram diferenças significativas, pelo que assumir o valor do calor especifico do negro de fumo de pneu como a média desses valores e se resulta viável, conforme foi declarado anteriormente.

3.2.2 Produto gasoso da pirólise de pneus: gás de pirólise de pneu

O gás de pirólise de pneu (GPP) corresponde à fração não condensável dos vapores de pirólise de pneu a temperatura ambiente. Os compostos gasosos presentes na sua composição são: hidrocarbonetos de até seis carbonos, óxidos de carbono (CO e CO_2), hidrogênio gasoso (H_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). A quantidade de cada um deles pode variar de acordo com as condições operacionais do reator de pirólise. Uma coleta de dados experimentais da composição do GPP foi realizada em função da temperatura de pirólise aplicada (698-848 K), conforme Tabela 13.

Tabela 13 – Valores experimentais da composição, em base volumétrica, do GPP na faixa de temperatura de 698 a 848 K

Autor	**T [K]**	**H_2**	**CO_x**	**CH_4**	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**H_2S**
Lopez *et al.* (2017)	698	17,60	10,20	2,80	3,00	3,50	32,90	25,70	4,30
Diez *et al*. (2004)	723	30,32	3,03	24,25	26,28	9,10	4,35	2,02	0,66
Lopez *et al*. (2017)	748	14,60	7,50	18,90	4,10	3,40	23,70	24,70	3,10
Kyari *et al*. (2005)	773	20,80	28,00	21,10	16,70	8,00	5,40	-	-
Rodriguez *et al.* (2001)	773	-	14,59	20,35	19,01	11,10	21,89	7,81	5,24
Berrueco *et al.* (2005)*	773	55,05	4,94	16,74	8,58	5,10	9,47	0,09	0,02
Laresgoiti *et al.* (2000)*	773	-	10,27	20,21	17,78	10,11	22,76	13,51	5,35
Kordoghly *et al*. (2017)	823	27,49	4,09	37,43	16,37	9,36	3,51	-	1,75
Martinez *et al.* (2013)	823	12,57	5,61	20,89	17,02	19,15	23,79	-	0,97
Lopez *et al*. (2011)	823	22,86	4,64	21,89	6,68	5,57	36,33	2,02	-
Diez *et al*. (2004)	823	40,23	3,02	26,15	20,11	6,03	2,82	1,11	0,53
Diez *et al*. (2005)	823	28,48	3,18	22,54	27,66	10,55	5,02	2,56	-
Berrueco *et al.* (2005)*	823	58,22	3,43	18,48	8,47	4,89	6,41	0,07	0,02
Galvagno *et al*. (2002)*	823	80,79	2,77	4,56	3,77	7,33	-	-	0,78
Lopez *et al*. (2017)	848	18,40	4,50	16,90	14,60	7,30	16,70	20,70	0,90
Mínimo		12,57	2,77	2,80	3,00	3,40	2,82	0,07	0,02
Máximo		80,79	28,00	37,43	27,66	19,15	36,33	25,70	5,35

*: calculados a partir da composição do GPP em base mássica; CO_x; $CO+CO_2$; C2, C3, C4 e C5: hidrocarbonetos com 2, 3, 4 e 5 carbonos, respectivamente

Fonte: Elaboração própria do autor.

Os dados apresentados na Tabela 13 foram obtidos da literatura, considerando que o gás de pirólise esteve formado unicamente pelos compostos gasosos a seguir:

- H_2 : Hidrogênio,
- CH_4 : Metano,
- CO_x : CO, CO_2,
- C2 : eteno (C_2H_4), etano (C_2H_6),
- C3 : propeno (C_3H_6), propano (C_3H_8),
- C4 : 1,3-butadieno (C_4H_6), 1-buteno (C_4H_8), isobutano (C_4H_{10}),
- C5 : isopreno (C_5H_8), 1-penteno (C_5H_{10}), n-pentano (C_5H_{12}),
- H_2S : sulfeto de hidrogênio.

A grande variabilidade da composição do GPP mostra que esta não é afetada apenas pela temperatura de reação, pois as frações volumétricas dos componentes do gás de pirólise não exibem uma tendência definida. Observações similares foram realizadas por Aylon *et al.* (2008), que atribuíram essa variabilidade ao tipo de instalação experimental (tipo de reator) e a composição do material pirolisado (tipo de pneu). Kyari *et al.* (2005) conseguiram confirmar a dependência entre a composição do gás de pirólise e o tipo de pneu pirolisado, a partir da experiência com a pirólise de sete tipos diferentes de pneus (Debica, Eurotour, Dunlop, Goodyear, Courier, Michelin e Continental).

A presença de hidrocarbonetos C4 no GPP deve-se principalmente à despolimerização da borracha estireno-butadieno (LOPEZ *et al.*, 2017; MARTINEZ *et al.*, 2013; RODRIGUEZ *et al.*, 2001; LARESGOITI *et al.*, 2000). Alguns autores como Lopez *et al.* (2017) reportaram que a concentração de hidrocarbonetos C4 experimentam uma queda com o aumento da temperatura por causa de reações de craqueamento secundário, as quais aumentam as concentrações de hidrocarbonetos leves, como o metano (CH_4). Por outro lado, os óxidos de carbono (CO_x) no gás de pirólise são derivados de componentes orgânicos oxigenados, os quais formam parte do pneu, como o ácido esteárico, óleos extensores, etc (LOPEZ *et al.*, 2017; RODRIGUEZ *et al.*, 2001; LARESGOITI *et al.*, 2000; LOPEZ *et al.*, 2011; AYLON *et al.*, 2008). Outro componente importante e indesejável no gás de pirólise é o sulfeto de hidrogênio (H_2S), cuja origem está na decomposição das ligações de enxofre da estrutura de borracha vulcanizada (LARESGOITI *et al.*, 2000; AYLON *et al.*, 2008).

A presença de componentes como CH_4 e H_2 no GPP fornecem qualidades energéticas atrativas, pois atribuem ao combustível gasoso um elevado poder calorífico, que é afetado pela temperatura de pirólise. Para evidenciar esse fato, a Tabela 14 é apresentada, a qual foi elaborada a partir de uma compilação de dados experimentais do poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) do GPP, sendo em alguns casos calculados da sua composição, e em outros apenas mudando de base volumétrica (MJ/Nm³) à mássica (MJ/kg).

Tabela 14 – Valores calculados e compilados da literatura do PCS do gás de pirólise de pneu

Autor	**Temperatura [K]**	**PCS [MJ/kg]**	**PCI [MJ/kg]**
Rodriguez *et al.* (2001)	673	41,70*	40,15
Berrueco *et al.* (2005)	673	38,85	36,05*
Lopez *et al.* (2017)	698	44,40*	40,27
Diez *et al.* (2004)	723	50,53	46,43
Lopez *et al.* (2017)	748	44,46*	41,63
Rodriguez *et al.* (2001)	773	42,10*	38,89
Kyari *et al.* (2005)	773	32,06	29,45
Berrueco *et al.* (2005)	773	50,48	45,93*
Martinez *et al.* (2013)	823	49,06	44,83
Kordoghly *et al.* (2017)	823	51,25	46,65
Diez *et al.* (2005)	823	50,40	46,40
Diez *et al.* (2004)	823	52,44	47,85
Lopez *et al.* (2011)	823	46,50*	45,09
Berrueco *et al.* (2005)	823	53,53	48,49*
Lopez *et al.* (2017)	848	48,70*	44,03
Kaminsky *et al.* (2009)	871	44,54	40,98
Rodriguez *et al.* (2001)	873	42,20*	39,09
Aylon *et al.* (2008)	873	49,25	44,85
Aylon *et al.* (2007)	873	48,04	43,99
Rodriguez *et al.* (2001)	973	39,40*	63,43
Berrueco *et al.* (2005)	973	47,92	43,85*
Akkouche *et al.* (2017)	1073	44,71*	41,11
Akkouche *et al.* (2017)	1073	47,40*	43,54
Akkouche *et al.* (2017)	1073	48,07*	44,16
Akkouche *et al.* (2017)	1073	47,32*	43,45

* Valores coletados diretamente da literatura (sem cálculos prévios)

Fonte: Elaboração própria do autor.

A Tabela 14 mostra que o GPP possui um PCS elevado, comparável com o gás natural, que possui um poder calorífico entre 35-40 MJ/Nm³ (CZAJCZYNSKA *et al.*, 2017). Segundo alguns autores como Aylon *et al.* (2007) e Martinez *et al.* (2013), o elevado poder calorífico

pode ser capaz de suprir a demanda energética do processo de pirólise, mas a comparação é realizada entre o poder calorifico do GPP e a entalpia de reação do processo. No trabalho de Martinez *et al.* (2013), a entalpia de reação do processo de pirólise de pneu foi de 907 J/g, enquanto Aylon *et al.* (2007) declarou um valor de 270 J/g. Segundo Aylon *et al.* (2007), o GPP por possuir um PCS de 38,5 MJ/Nm³, tem a energia suficiente não apenas para sustentar a reação de pirólise, mas também para compensar as perdas de calor, ou até mesmo ser usada para outras finalidades. No entanto, realizar uma comparação entre o PCS do GPP e a entalpia de reação para avaliar a autossuficiência energética do processo de pirólise de pneu resulta inadequado. Primeiro, calcular a energia liberada pelo GPP a partir do seu PCS envolve assumir que os produtos de combustão deixam o reator a temperatura ambiente, o que não é verdade, pois eles saem do reator a uma temperatura próxima da temperatura de pirólise (DAUGAARD e BROWN, 2003). Finalmente, a entalpia de reação não leva em conta a energia requerida para elevar a temperatura dos produtos de pirólise de pneu até a temperatura de pirólise (REED, 1997).

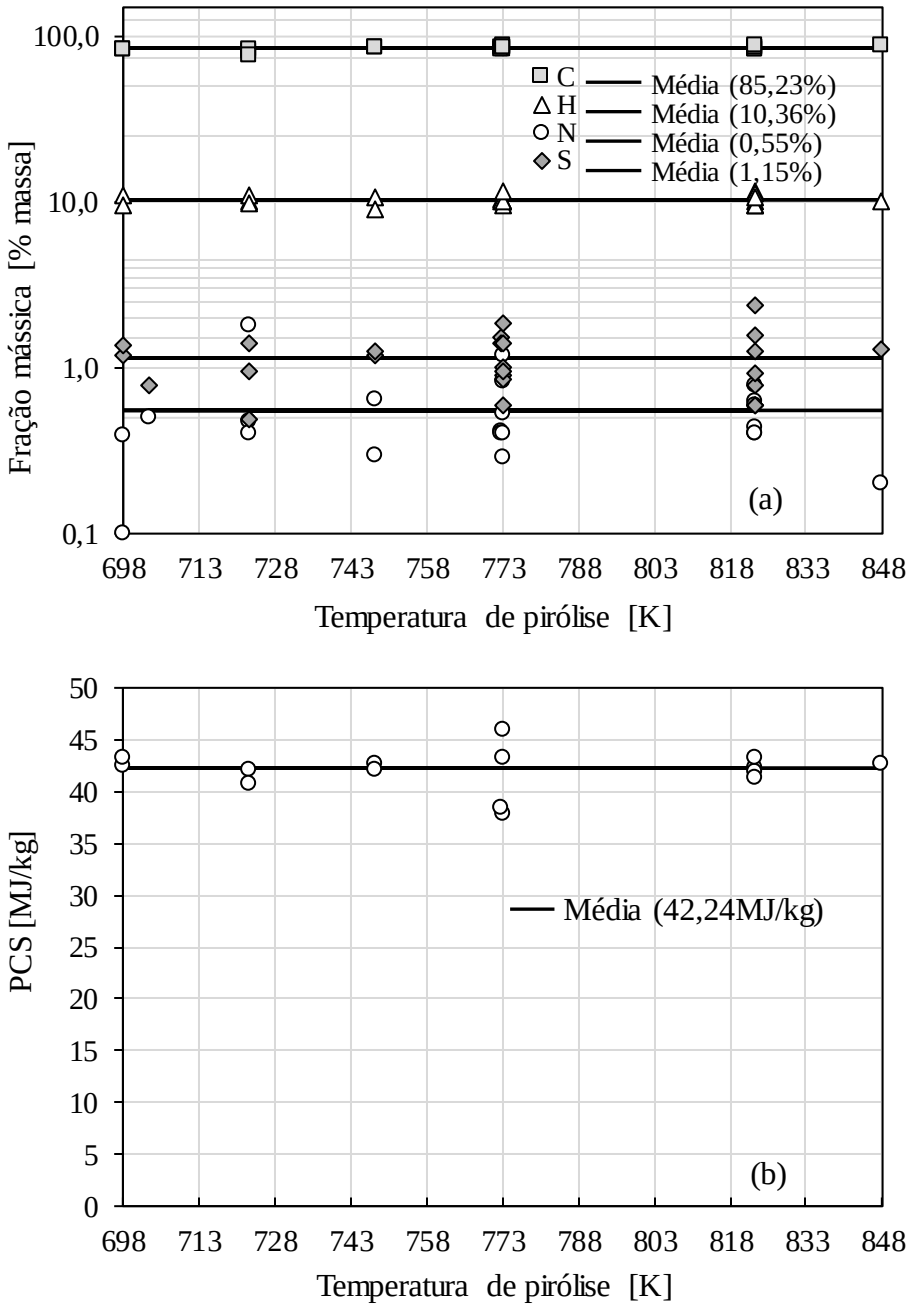
Por outro lado, o GPP antes de seu uso direto como combustível precisa ser purificado, pois a presença de H_2S na sua composição faz dele um gás ácido que pode danificar os materiais pelos quais escoa. Além disso, a formação de SO_2, na combustão do GPP, pode gerar graves problemas ao ambiente e na saúde das pessoas, pois é um gás altamente toxico em elevadas concentrações. No trabalho de Aylon *et al.* (2007), embora as emissões de material particulado, CO, NO_x, dioxinas e furanos, produtos da combustão do GPP, não ultrapassarem os limites impostos pela União Europeia na *Waste Incineration Directive/2000*, as emissões de SO_2 não cumpriram com esses limites, pelo que o autor recomendou o uso de um sistema de limpeza de gás com o intuito de reduzir os níveis de SO_2 na queima do GPP. Outra alternativa é aplicação de métodos convencionais como os processos de adsorção ou absorção (FARAMAWY *et al.*, 2016).

3.2.3 Produto líquido da pirólise de pneus: óleo de pirólise de pneu

O óleo de pirólise de pneu (OPP) corresponde à fração condensável dos vapores de pirólise a temperatura ambiente. As propriedades do OPP têm atraído a atenção dos pesquisadores como combustível alternativo, pois mostra uma composição elementar e conteúdo energético relativamente homogêneo, apesar de ter origens diversas. Para evidenciar esse fato, a Figura 21 é apresentada, a qual foi elaborada da compilação de dados experimentais da composição elementar e PCS do OPP na faixa de temperatura de 698 a 848 K (LOPEZ *et*

al., 2017; WANG *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016; MARTINEZ *et al.*, 2013; AYDIN e ILKILIÇ, 2012; LI *et al.*, 2004, RODRIGUEZ *et al.*, 2001; BERRUECO *et al.*, 2005; QU *et al.*, 2006; CHOI *et al.*, 2014; DIEZ *et al.*, 2004; FRIGO *et al.*, 2014; GALVAGNO *et al.*, 2002; ISLAM *et al.*, 2008; KAR, 2011; LARESGOITI *et al.*, 2004; LOPEZ *et al.*, 2011; ABNISA e DAUD, 2015; SANAHUJA-PAREJO *et al.*, 2018).

Figura 21 – Compilação de dados experimentais na faixa de temperatura de 698 a 848 K: (a) composição elementar e (b) PCS do OPP



Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 21a mostra que a composição elementar média do OPP na faixa de 698 a 848 K não exibe variabilidade significativa, sendo que os intervalos de confiança, com 95% de confiabilidade, para as porcentagens mássicas médias de C, H, N e S são 85,23 ± 1,05, 10,36 ± 0,31, 0,55 ± 0,16 e 1,15 ± 0,18%, respectivamente. O PCS do OPP mostra o mesmo comportamento, cujo intervalo de confiança para o seu valor médio é de 42,24 ± 1,00 MJ/kg. O interessante dessas características é a possibilidade de obter um combustível liquido semelhante em diferentes partes do mundo, independentemente do tipo de pneu e das condições do processo de pirólise, o que facilitaria seu tratamento na indústria de refino. A principal desvantagem do OPP é seu elevado conteúdo de enxofre que faz inviável seu uso imediato em motores de automóveis. Contudo, o uso em equipamentos como caldeiras e fornos é possível no Brasil, pois as características físicas e químicas do OPP se enquadram na resolução ANP nº 3 (2016), a qual estabelece as características dos óleos combustíveis (OC) produzidos em território brasileiro. De acordo com essa resolução, os OCs produzidos no Brasil podem ser de quatro tipos:

- Baixo conteúdo de enxofre e baixa viscosidade (OCB1)
- Baixo conteúdo de enxofre e alta viscosidade (OCB2)
- Alto conteúdo de enxofre e baixa viscosidade (OCA1)
- Alto conteúdo de enxofre e alta viscosidade (OCA2)

Outros OCs também são comercializados no Brasil, cujas nomeações são tipo E e G (RAVATO, 2020; RUDIPEL, 2020 e GRECA ASFALTOS, 2020), sendo esses últimos de baixa viscosidade. Adicionalmente, o OPP possui potencial como combustível em turbinas de geração de energia elétrica dado que reúne as características dos OCs especificados na resolução ANP nº 48 (2007) que define as características dos OCs substitutos do gás natural em turbinas geradoras de energia elétrica (OCTE). Com o intuito de realizar um comparativo entre as características (viscosidade cinemática, conteúdo de enxofre, ponto de fulgor e poder calorífico) dos OCs comercializados no Brasil e os OPPs produzidos em diferentes partes do mundo, a Tabela 15 é apresentada.

Tabela 15 – Especificações dos óleos combustíveis no Brasil e algumas propriedades do OPP

Tipo	Viscosidade cinemática [cSt]	Enxofre [%massa]	Ponto de fulgor [ºC]	PCS [MJ/kg]
Resolução ANP nº 3/2016				
OCB1	620[f]	1,00	66,00	40,14
OCB2	960[f]	1,00	66,00	40,14
OCA1	620[f]	2,00	66,00	40,14
OCA2	960[f]	2,00	66,00	40,14
Resolução ANP nº 48/2007				
OCTE	1,60- 6,00[c]	1,00	38,00	40,14
OPP reportado na literatura				
Luo e Feng (2017)	2,10-3,69[c]	1,23-1,76	n.i.	38,93-42,05
Lopez *et al.* (2017)	n.i.	1,20-1,30	n.i.	42,5-42,80
Ayanaglu e Yumrutas (2016)	3,21[c]	1,42	28,10	41,00
Sharma e Murugan (2015)	3,35[a]	0,95	49,00	38,10
Undri *et al.* (2014)	1,17[n.i.]	0,80	n.i.	42,00
Martinez *et al.* (2013)	2,87[c]	0,80	n.i.	42,45
Siva *et al.* (2013)	1,70[c]	0,59	<30,00	43,80
Banar *et al.* (2012)	0,95[d]	1,07	61,00	42,61
Dogan *et al.* (2012)	5,06[c]	1,13	42,5	39,90[i]
Aydin e Ilkiliç (2012)	3,80[c]	0,91	50,00	43,34
Kar (2011)	6,61[c]	1,37	n.i.	41,31
Lopez *et al.* (2011)	2,81[c]	0,60	20,00	43,27
Islam *et al.* (2008)	4,75[b]	1,25	<32,00	42,00
Murugan *et al.* (2008)	3,77[d]	0,72	43,00	38,00
Ucar *et al.* (2005)	3,85[c]	0,83	<30,00	42,40
Li *et al.* (2004)	1,63-3,66[d]	0,97-1,54	13,50-30,00	41,00-41,90[i]
Diez *et al.* (2004)	n.i.	1,30-1,60	n.i.	37,43-40,78
Galvagno *et al.* (2002)	n.i.	1,99-2,40	n.i.	42,48-44,81
Rodriguez *et al.* (2001)	n.i.	1,00-1,40	n.i.	42,10-43,20
Roy *et al.* (1999)	9,7[d]	0,80	28,00	43,70
Williams *et al.* (1998)	2,38[f]	1,45	20,00	42,10
Óleo de xisto comercializado				
Tipo E – RAVATO	48,00[f] máx.	2,50 máx.	66,00 mín.	42,57
Tipo E – RUDIPEL	55,00[e]	1,00	85-90	40,60
Tipo E – GRECA ASFALTOS	48,00[f]	1,00 máx.	66,00 mín.	42,57
Tipo G – RAVATO	5,00[f] máx.	2,50 máx.	66,00 mín.	42,90
Tipo G – RUDIPEL	6,00[e]	1,00	66,00	41,23
Tipo G – GRECA ESFALTOS	7,00[f]	1,00 máx.	66,00 mín.	42,90

*n.i.: não informado; a:20 ºC; b: 30 ºC; c: 40 ºC; d: 50 ºC; e: 54,4 ºC; f: 60 ºC; máx.: limite máximo; mín.: limite mínimo; i: inferior

Fonte: Elaboração própria do autor.

De acordo com a Tabela 15, o OPP apresenta propriedades comparáveis (conteúdos de enxofre e poder calorífico) e valores superiores (viscosidade cinemática) ao OC produzido e

comercializado no Brasil. A baixa viscosidade do OPP permitiria poupar energia na condução do combustível através das linhas de transporte e injeção, dado que este requereria menores valores de pressão, em comparação aos OCs que alcançam valores de viscosidades de até 960 cSt. Por outro lado, o ponto de fulgor do OPP varia entre 13,5 e 61 ^{o}C, o que deve ser considerado durante seu transporte e armazenamento. A variabilidade do ponto de fulgor do OPP está associada ao conteúdo de componentes voláteis inflamáveis com pontos de ebulição abaixo de 93 ^{o}C, os quais representam cerca de 10% do volume do OPP, conforme foi declarado por Siva *et al*., 2013. Esses componentes voláteis evaporam quando o OPP é armazenado incorretamente, ocasionando que o ponto de fulgor inicial do combustível aumente.

Das propriedades apresentadas na Tabela 15, o conteúdo de enxofre apresenta-se como um fator limitante, pois uma baixa concentração permitiria alcançar uma maior abrangência de aplicações como combustível. No entanto, segundo Serefentse *et al.* (2019), dado que o OPP possui propriedades semelhantes ao diesel, então os mesmos métodos de dessulfuração podem ser aplicados, isto é:

- Dessulfuração por hidrogênio
- Dessulfuração por oxidação
- Dessulfuração por extração
- Dessulfuração por adsorção
- Dessulfuração por precipitação

Dos cinco métodos de remoção de enxofre citados, a dessulfuração por hidrogênio envolve maiores custos, pois é necessário o consumo de elevadas quantidades de hidrogênio, elevadas temperaturas (593-723 K) e elevadas pressões (20-200 bar). Por outro lado, a dessulfuração por oxidação e por extração apresentam-se como métodos atrativos, que quando aplicados em conjunto, podem atingir taxas de remoção de até 95%, com baixos custos operacionais.

O OPP além de ser um combustível atrativo após a redução do seu conteúdo de enxofre, também resulta ser uma fonte potencial de combustíveis convencionais, visto que é uma mistura de parafinas, olefinas e compostos aromáticos que podem ser separados, segundo seus pontos de ebulição. Estudos de destilação simulada do OPP realizadas por Dũng, *et al*. (2009) mostraram que o OPP pode ser fracionado como gasolina (~12% em massa), querosene (~33% em massa), gasóleo ou diesel (~34% em massa), óleo combustível (~6% em massa) e óleo pesado de vácuo (~15% em massa). Contudo, caracterizar completamente o OPP é uma tarefa

complicada, dado que não existe uma identificação completa dos compostos que o compõem. Na Tabela 16 são apresentados dados experimentais obtidos da literatura sobre o número de compostos identificados no OPP por meio de técnicas cromatográficas.

Tabela 16 – Número de componentes identificados no OPP

Autor	Número de componentes identificados
Ucar *et al.* (2005)	15
Lopez *et al.* (2011)	20
Lopez *et al.* (2017)	21
Kaminsky *et al.* (2009)	30
Dai (2001)	31
Islam *et al.* (2008)	34
Choi *et al.* (2014)	36
Kar (2011)	36
Ayanoglu e Yumrutas (2016)	38
Banar *et al.* (2012)	38
Laresgoiti *et al.* (2004)	132
Kyari *et al.* (2005)	145
Alvarez *et al.* (2017)	187

Fonte: Elaboração própria do autor.

De acordo com os dados da Tabela 16, o OPP possui um elevado número de componentes. Contudo, alguns deles não têm sido identificados, conforme é declarado por Alvarez *et al.* (2017), que identificaram 187 componentes os quais representaram 69,78, 72,04 e 78,78% das massas das amostras de OPP obtidas a uma temperatura de 698, 748 e 848K, respectivamente.

Apesar de existir uma ampla informação sobre as aplicações do OPP em diferentes equipamentos de combustão (WILLIAM *et al.*, 1998; CONTRERAS *et al.*, 2016; VIHAR *et al*, 2017; SHARMA e MURUGAN, 2015; DOGAN *et al.*, 2012) e o aprimoramento de suas propriedades (JANTARAKSA *et al.,* 2015), estudos sobre sua qualidade de atomização são quase nulos, sendo esse processo fundamental para avaliar a qualidade de queima. Na literatura, apenas um trabalho foi encontrado sobre a atomização do OPP, o trabalho de Chumpitaz *et al.* (2019). Contudo, esse trabalho limitou-se a determinar o diâmetro médio de massa (DMM) e o diâmetro médio de Saúter (SMD) de um spray de OPP gerado a partir de um atomizador de duplo fluido tipo Y-*jet*. Esses valores são importantes no estudo da combustão de um liquido, mas não fornece informação suficiente sobre a distribuição do tamanho de gotas presentes no spray de OPP. Portanto, determinar parâmetros que permitam recuperar o histórico de distribuição representa um objetivo essencial no estudo da combustão do OPP, pois permitirá realizar simulações mais próximas da realidade.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Os fundamentos teóricos apresentados neste capítulo são agrupados em duas seções com o intuito de alcançar os objetivos enunciados neste trabalho, ou seja,

- Estudo termodinâmico do processo de pirólise de pneu: esta seção fornece a base teórica para determinar os requerimentos de energia do processo de pirólise e avaliar a autossuficiência energética do processo.

- Estudo estatístico do spray de óleo pirolítico de pneu: nesta seção são descritas as metodologias aplicadas para determinar os parâmetros de distribuição do tamanho de gotas de um spray.

4.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA O ESTUDO TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE PNEU

O estudo termodinâmico do processo de pirólise de pneus tem como base a lei de conservação de energia e massa, aplicada a um volume de controle em regime permanente, as quais são sintetizadas nas equações (9) e (10), respectivamente,

$$\sum \dot{Q} - \sum \dot{W} = \sum \dot{m}_s \left(h + \frac{V^2}{2} + g \cdot z\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(h + \frac{V^2}{2} + g \cdot z\right)_e \tag{9}$$

$$\sum \dot{m}_s - \sum \dot{m}_e = 0 \quad \sum \dot{m}_s - \sum \dot{m}_e = 0 \tag{10}$$

sendo $\dot{Q}$ o calor que atravessa a fronteira do volume de controle por unidade de tempo, $\dot{W}$ o trabalho trocado na fronteira do volume de controle por unidade de tempo, $\dot{m}$ a vazão mássica que entra (*e*) ou sai (*s*) do volume de controle, h a entalpia específica, $V^2/2$ a energia cinética específica e $g \cdot z$ a energia potencial específica.

O principal desafio na equação (9) é estimar a entalpia dos compostos que integram o volume de controle, as quais dependem da composição de cada uma delas. Por conseguinte, a determinação da composição química de um composto é apresentada como o primeiro passo.

4.1.1 Composição química de um composto

Um composto químico é uma substância formada de dois ou mais átomos diferentes, os quais devem estar presentes em uma razão numérica definida. Se um composto é formado unicamente por C, H, N, S e O, este pode ser representado por uma fórmula química do tipo $C_{a_C}H_{a_H}O_{a_O}N_{a_N}S_{a_S}$, sendo a_C, a_H, a_O, a_N e a_S o número de átomos-grama de C, H, N, S e O, respectivamente. Para simplificar a fórmula química do composto, assume-se que $a_C = 1$, pelo que o número de átomos-grama de cada elemento i (C, H, N, S e O) pode ser calculado da equação (11).

$$a_i = \frac{x_i \cdot PM_C}{x_C \cdot PM_i} \tag{11}$$

Os termos x e PM representam a fração mássica e massa atómica dos elementos i. Os valores de x podem ser obtidos por meio de um teste experimental de análise elementar CHNS, enquanto o PM dos elementos químicos são valores experimentais conhecidos. Adicionalmente, a massa de um mol do composto de fórmula química $C_{a_C}H_{a_H}O_{a_O}N_{a_N}S_{a_S}$ pode ser calculada, segundo a equação (12).

$$PM_{composto} = \sum_{i=1} a_i PM_i \tag{12}$$

4.1.2 Composição química de uma mistura de compostos

Enquanto a composição do composto se define por meio da sua fórmula química, uma mistura de compostos precisa da concentração de cada um dos seus componentes. A concentração de cada componente j de uma mistura pode ser fornecida em base volumétrica (molar) ou mássica, conforme equação (13) e (14), respectivamente,

$$y_j = \frac{n_j}{n_{total}} \tag{13}$$

$$x_j = \frac{m_j}{m_{total}} \tag{14}$$

sendo as variáveis *y*, *x*, *n* e *m* a fração molar, fração mássica, número de mols e massa, respectivamente, as quais estão associadas a um componente específico (*j*) ou a toda (*total*) a mistura.

No caso de uma mistura de compostos gasosos, produto de uma reação química, sua composição está intimamente ligada à temperatura do processo, cuja influência pode ser significativa em elevados valores de temperatura. Na condição de equilíbrio químico a pressão (*P*) e temperatura (*T*) constante, a mistura de gases alcança uma mínima energia livre de Gibbs ($G_{sistema}$). Para calcular a energia livre de Gibbs de um sistema formado por uma mistura de gases ideais pode ser usada a equação (15).

$$\frac{G_{sistema}}{R \cdot T} = \sum_{j=1} n_j \left[\frac{\overline{g}^{o}_{f,j}}{R \cdot T} + \ln\left(\frac{n_j}{n_{total}} \right) \right] \tag{15}$$

A variável $\overline{g}^{o}_{f,j}$ representa a energia livre de Gibbs de formação padrão do componente *j* a temperatura *T*. Se para cada componente *j* da mistura assume-se estar formado unicamente por C, H, N, S e O, e, adicionalmente, a quantidade original de cada elemento provem de uma molécula com fórmula química $C_{a_C} H_{a_H} O_{a_O} N_{a_N} S_{a_S}$, tem-se,

$$C_{a_C} H_{a_H} O_{a_O} N_{a_N} S_{a_S} \quad \rightarrow \quad \sum_{j=1} n_j \left(Componente\ j \right) \tag{16}$$

Em seguida, pode se aplicar a lei de conservação massa das espécies elementares na equação (16), em termos do número de mols n_j dos componentes da mistura de gases ideais, conforme equação (17).

$$\sum_{j=1} \left(a_{ij} \cdot n_j \right)_{prod} - \left(a_i \right)_{reag} = 0 \tag{17}$$

A equação (17) corresponde à conservação da massa do elemento *i* (C, H, N, S, O). O termo a_i representa o número de átomos-grama do elemento *i* nos reagentes (*reag*), enquanto

a_{ij} é o número de átomos-grama do elemento i no componente gasoso j da mistura (*prod*). A equação (16) e (17) podem ser relacionadas em uma única equação, introduzindo os coeficientes λ_i (associados a cada elemento i) chamados de multiplicadores de Lagrange, conforme equação (18).

$$L(\lambda_i,\ n_j) = \frac{G_{sistema}}{R \cdot T} - \sum_{i=1} \lambda_i \cdot \left(\sum_{j=1} \left(a_{ij} \cdot n_j \right)_{prod} - \left(a_i \right)_{reag} \right) \tag{18}$$

A equação (18) recebe o nome de função de Lagrange (L), a qual atinge um valor mínimo quando o valor de $G_{sistema}$ é mínimo. Essa condição é expressa na equação (19).

$$\frac{\partial}{\partial s} L = 0, \qquad s = [\lambda_i, n_j] \tag{19}$$

Quando $s = \lambda_i$, a equação (17) é obtida, mas se $s = n_j$, logo uma nova equação é gerada, equação (20).

$$\left(\frac{\overline{g}^{\,o}_{f,j}}{R \cdot T} + \ln \frac{n_j}{n_{total}} \right) - \sum_{i=1} \lambda_i \cdot \left(a_{ij} \right)_{prod} = 0 \tag{20}$$

Assim, um sistema de equações é gerado pelas equações (17) e (20), cujas incógnitas são $[\lambda_i, n_j]$. Esse sistema de equações não lineares pode ser resolvido utilizando o método numérico Newton-Raphson. Após determinar o número de mols de cada componente na mistura de gases, a fração mássica de cada componente j pode ser calculada por meio da equação (21).

$$x_j = \frac{\dfrac{n_j}{n_{total}} \cdot PM_j}{\displaystyle\sum_{j=1} \left(\frac{n_j}{n_{total}} \cdot PM_j \right)} \tag{21}$$

O denominador da equação (21) é chamado de peso molecular médio da mistura $PM_{mistura}$. Dado que a composição química dos compostos que formam o volume de controle

foi definida, logo é possível determinar e entalpia de cada um deles e da mistura que formam, conforme é descrito a seguir.

4.1.3 Entalpia específica de um composto

Em geral, a entalpia específica de um composto a uma temperatura T e pressão P ($h(T)$), está definida pela soma da entalpia de formação no estado padrão a 298 K ($h_f^0(298\ K)$) e a mudança de entalpia ao passar do estado padrão a 298 K até o estado termodinâmico (T, P). Por conseguinte, a entalpia específica de um composto no estado termodinâmico (T, P) é definido pela equação (22).

$$h(T) = h_f^0(298\ K) + \left[h(T) - h_f^0(298\ K) \right] \tag{22}$$

O termo em colchetes na equação (22) corresponde à variação da entalpia sensível na transformação de $298\ K \rightarrow T$. Adicionalmente, a variação da entalpia sensível pode ser expressa em termos do calor específico $c_p^o(T)$ do composto, conforme equação (23).

$$h(T) - h_f^o(298\ \mathrm{K}) = \int_{298\ K}^{T} c_p^o(T)dT \tag{23}$$

Assim, estimar a entalpia específica $h(T)$ de um composto requer do conhecimento do valor de $h_f^0(298\ K)$ e $c_p^o(T)$. Esses valores para alguns compostos podem ser encontrados diretamente na literatura (McBRIDE, 2002; LINSTROM e MALLARD, 2020). No entanto, existem métodos indiretos que podem ser aplicados quando tais valores não são conhecidos, como exemplo, verificam-se os cálculos abaixo:

- *Cálculo de* $h_f^0(298\ K)$ *a partir do poder calorífico do composto*

A definição do poder calorífico superior (PCS) de um composto de fórmula química $C_{a_C} H_{a_H} O_{a_O} N_{a_N} S_{a_S}$ envolve uma reação de combustão completa, conforme a reação apresentada na equação (24).

$$C_{a_C}H_{a_H}O_{a_O}N_{a_N}S_{a_S}+\left(a_C+\frac{a_H}{4}-\frac{a_O}{2}+a_S\right)(O_2+3{,}76N_2)\rightarrow a_C CO_2+\frac{a_H}{2}H_2O_{(l)}+rN_2+a_S SO_2 \qquad (24)$$

Por definição, o PCS a pressão constante representa o calor liberado por unidade de massa do composto queimado segundo a equação (24), cuja temperatura dos reagentes e produtos é igual a 298 K. A partir da definição descrita do PCS, pode-se escrever a equação (25) para calcular a entalpia de formação padrão a 298 K do composto de fórmula química $C_{a_C}H_{a_H}O_{a_O}N_{a_N}S_{a_S}$, $h_f^o(298\text{ K})$.

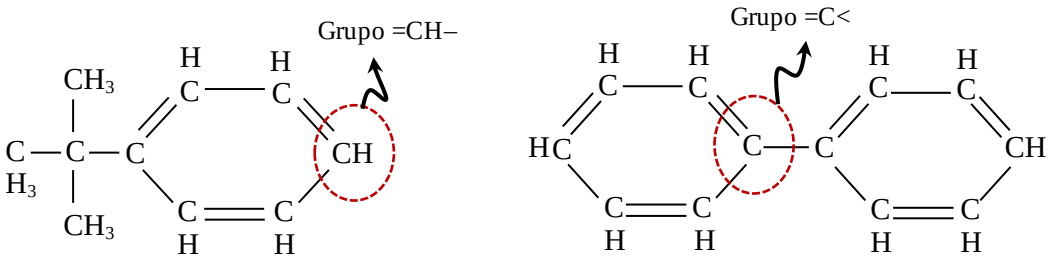
$$h_f^o(298\text{ K})=PCS+\frac{a_C\bar{h}_{f,CO_2}^o(298\text{ K})+\frac{a_H}{2}\bar{h}_{f,H_2O_{(l)}}^o(298\text{ K})+a_S\bar{h}_{f,SO_2}^o(298\text{ K})}{PM} \qquad (25)$$

Sendo PM a massa molecular do composto, cujo valor é calculado da equação (12). Por outro lado, o valor do *PCS* do composto pode ser obtido por meio de um teste experimental em uma bomba calorimétrica.

- *Cálculo de* $h_f^0(298\ K)$ *e* $c_p^o(T)$ *a partir da estrutura química do composto*

Uma estimativa dos valores de $h_f^0(298\ K)$ e $c_p^o(T)$ para um composto pode ser realizada se sua estrutura química é conhecida. O método de contribuição de grupos (MCG), proposto por Joback e Reid (1987), permite obter uma estimativa desses valores. O MCG consiste em aplicar técnicas de regressão linear que ligam grupos moleculares comuns, utilizando como referência valores experimentais das propriedades de algumas substâncias. Por exemplo, para o terc-butil-benzeno ($C_{10}H_{14}$) e o fenilbenzeno ($C_{12}H_{10}$), com fórmulas estruturais apresentadas na Figura 22,

Figura 22 – Fórmulas estruturais: (a) terc-butil-benzeno e (b) fenilbenzeno



(a) Terc-butil-benzeno ($C_{10}H_{14}$) (b) Fenilbenzeno ($C_{12}H_{10}$)

Fonte: Elaboração própria do autor.

pode se identificar os grupos moleculares: –CH_3, >C<, =CH– e =C<. A contribuição do grupo molecular r no valor de $h_f^0(298\ K)$ do composto é representada por $h_{r,298\ K}^o$, cujos valores estão disponíveis em Joback e Reid (1987). Assim, o valor da entalpia de formação padrão a 298 K é calculado por meio da equação (26),

$$h_f^o\left(298\ K\right) = \frac{68,29 + \sum_r h_{r,298\ K}^o}{PM} \tag{26}$$

Por outro lado, a correlação estabelecida por Joback e Reid para $c_p^o(T)$ foi um polinômio de grau três em função da temperatura (válida de 298 a 1000K), conforme equação (27).

$$c_p^o(T) = \frac{\left[\sum_r a_r - 37,93 + \left(\sum_r b_r + 0,210\right)\cdot T + \left(\sum_r c_r - 3,91\times10^{-4}\right)\cdot T^2 + \left(\sum_r d_r + 2,06\times10^{-7}\right)\cdot T^3\right]}{PM} \tag{27}$$

Os coeficientes a_r, b_r, c_r e d_r correspondem à contribuição do grupo molecular r, cujos valores estão disponíveis em Joback e Reid (1987). Dado que o peso molecular PM do composto possui unidades de g/mol, logo as unidades de $h_f^o(298\ K)$ e $c_p^o(T)$ serão kJ/g e J/g.K, respectivamente. Então, para estimar o valor de $h_f^0(298\ K)$ do terc-butil-benzeno e o $c_p^o(T)$ do fenilbenzeno, uma vez que os grupos moleculares das suas estruturas químicas fossem identificados, precisa-se determinar o número de cada grupo presente e o valor da contribuição

correspondente. Esses dados são resumidos nas Tabelas 17 e 18 para o terc-butil-benzeno e fenilbenzeno, respectivamente.

Tabela 17 – Contribuição de grupos para o cálculo de $h_f^0(298\ K)$ do terc-butil-benzeno

Grupo	**Número**	**Contribuição ($h^o_{r,298.K}$)**
–CH3 (sem anel)	3	-76,45
>C< (sem anel)	1	82,23
=CH– (com anel)	5	2,09
=C< (com anel)	1	46,43

Fonte: Joback e reid (1987).

Tabela 18 – Contribuição de grupos para o cálculo de $c_p^o(T)$ do fenilbenzeno

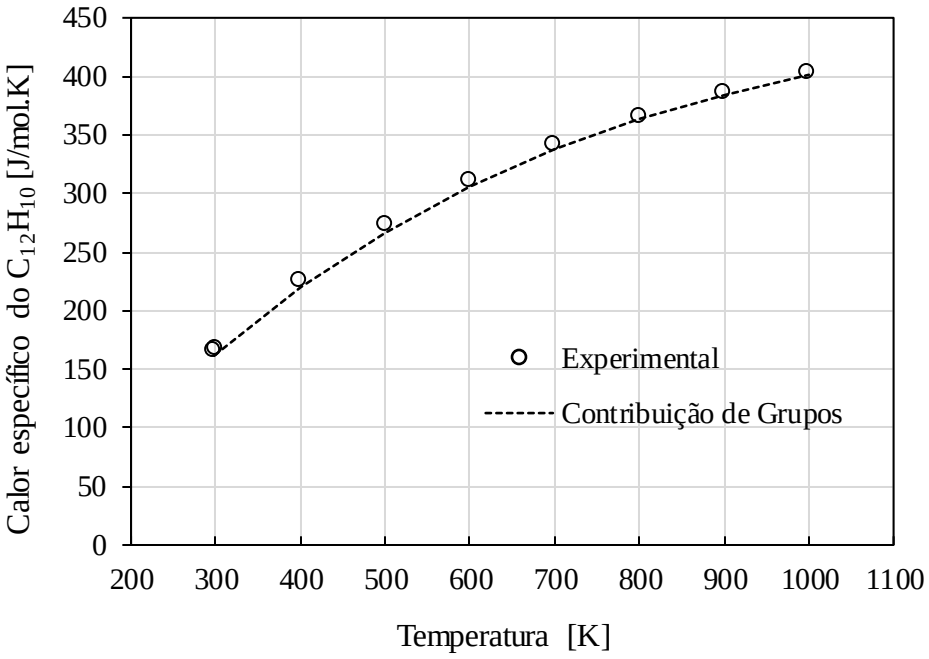
Grupo	**Número**	a_r	b_r	c_r	d_r
=CH– (com anel)	10	-2,14	$5{,}74\times10^{-2}$	$-1{,}64\times10^{-6}$	$-1{,}59\times10^{-8}$
=C< (com anel)	2	-8,25	$1{,}01\times10^{-1}$	$-1{,}42\times10^{-4}$	$6{,}78\times10^{-8}$

Fonte: Joback e Reid (1987).

Subsequentemente, os dados da Tabela 17 são substituídos na equação (26) para obter o valor de $h_f^0(298\ K)$ do terc-butil-benzeno. O valor resultante, expresso em kJ/mol, é -21,95, enquanto o valor experimental disponível em site do *National Institute Standars and Technology* (LINSTROM e MALLARD, 2020) é de -22,7 ± 1,7 kJ/mol, isto é, o valor calculado pelo MCG está dentro do intervalo de confiança do valor experimental.

Por outro lado, os valores da Tabela 18 são substituídos na equação (28) para obter o valor experimental de $c_p^o(T)$ do fenilbenzeno na faixa de temperatura de 298 a 1000 K. Os valores obtidos são apresentados na Figura 23, acompanhados de nove valores experimentais do fenilbenzeno obtidos do *National Institute Standars and Technology*, NIST (LINSTROM e MALLARD, 2020).

Figura 23 – Calor especifico do fenilbenzeno calculado pelo MCG



Fonte: Elaboração própria do autor.

O cálculo do calor específico do fenilbenzeno utilizando o MCG explica o 99,70% da variabilidade dos dados experimentais tomados na faixa de temperatura de 298 a 1000 K, isto é, o ajuste dos dados experimentais do calor específico por meio do MCG possui um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,9970. Além disso, com os nove dados experimentais compilados da NIST e o polinômio de grau 3 fornecido pelo MCG, um desvio padrão do ajuste de 6,26 J/mol.K é calculado. Esses resultados são favoráveis, pois fornece um suporte para o uso do método de contribuição de grupos no cálculo das propriedades das substâncias, cujos dados experimentais são desconhecidos.

4.1.4 Entalpia específica de uma mistura de gases ou vapores ideais

A entalpia especifica de uma mistura de gases ou vapores ideais pode ser determinada por meio da entalpia especifica de cada um dos seus componentes. A lei de Gibbs-Dalton estabelece que a entalpia de uma mistura de gases ideais a temperatura *T* é igual ao somatório da entalpia especifica de cada componente, considerando cada um deles, como o único gás na mistura a temperatura *T*. Esse enunciado é sintetizado na equação (28).

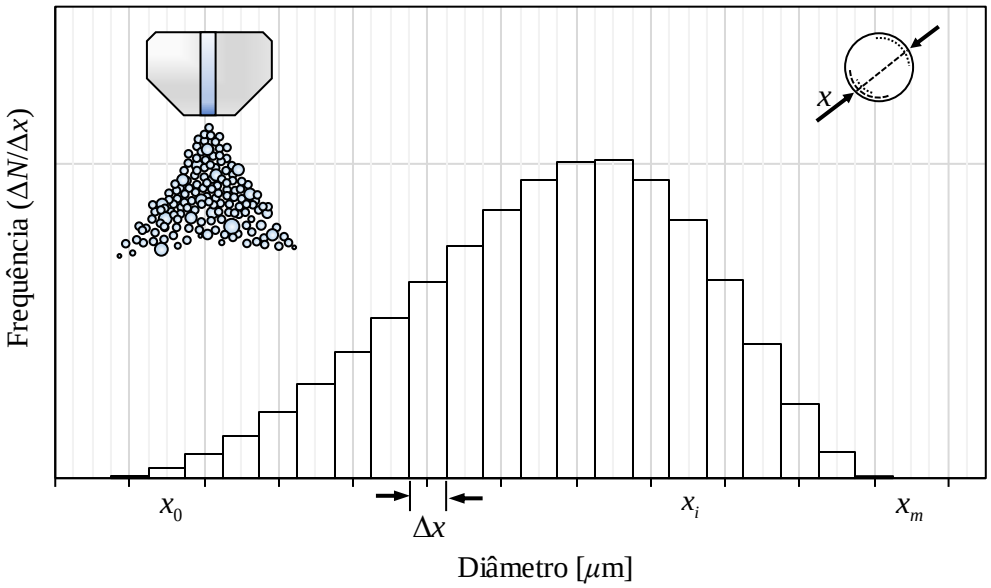
$$h(T) = \sum x_j \cdot h_j(T) \tag{28}$$

sendo x_j e $h_j(T)$ a fração mássica e entalpia específica do componente *j* da mistura. O valor de $h_j(T)$ é calculado segundo a equação (22), enquanto o valor de x_j pode ser estimado teoricamente com um modelo de equilíbrio químico ou pode ser medido experimentalmente, utilizando técnicas cromatográficas.

4.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA O ESTUDO ESTATÍSTICO DO SPRAY DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEU

Quando um spray é estudado, enfrenta-se a dificuldade de não se ter um valor único de tamanho de gota, pelo contrário, observa-se uma distribuição de gotas de diferentes tamanhos, as quais podem ser representadas por um histograma, conforme apresenta a Figura 24.

Figura 24 – Distribuição de tamanhos de gotas de um spray



Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 24 mostra que o diâmetro das gotas de um spray pode oscilar entre x_0 (gotas menores) e x_m (gotas maiores). A altura $\Delta N/\Delta x$ de cada barra representa a fração do número total de gotas do spray com diâmetros entre $x_i \pm \Delta x/2$. Por conseguinte, a área total do conjunto de barras resulta igual a 1 ($\sum \Delta N = 1$). Os diferentes tamanhos de gota de um spray geram a questão de qual é o diâmetro médio para todo esse conjunto. A definição desse diâmetro médio

depende da aplicação do spray, mas de forma geral a equação (29) é utilizada para estimar esse valor.

$$\overline{x}_{qp} = \left[\frac{\sum_{i=0}^{m} x_i^q \Delta N_i}{\sum_{i=0}^{m} x_i^p \Delta N_i} \right]^{\frac{1}{q-p}} \tag{29}$$

A Tabela 19 apresenta alguns dos diâmetros médios calculados da equação (29) e alguns dos seus campos de aplicação respectivos.

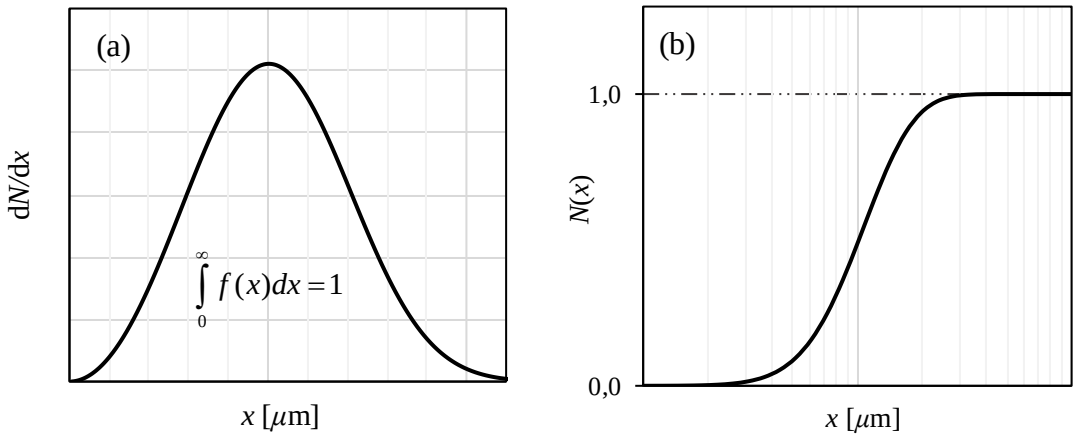
Tabela 19 – Diâmetros médios e campos de aplicação

q	***p***	***q* + *p* (ordem)**	**Nome do diâmetro médio**	**Campos de aplicação**
1	0	1	Linear	Comparação, evaporação
2	0	2	Superfície	Controle da área de superfície, p.e., absorção
3	0	3	Volume	Controle de volume, p.e., hidrologia
2	1	3	Diâmetro de superfície	Adsorção
3	1	4	Diâmetro de volume	Evaporação, difusão molecular
3	2	5	Sauter	Estudos de eficiência, transferência de massa, reação
4	3	7	De Brouckere	Equilíbrio de combustão

Fonte: Mugele e Evans (1951).

Uma forma de se trabalhar com a situação descrita para o spray é aplicar uma análise estatística para limitar as distribuições que as variáveis (como o diâmetro) podem adotar, isto é, padronizar elas. Por conseguinte, o histograma da Figura 24 pode ser suavizado por meio de uma função densidade da distribuição, $f(x) = dN/dx$, e cuja integral $\int_0^{\infty} f(x)dx = \int_{x_0}^{x_m} f(x)dx$ resulte igual à unidade, conforme apresenta a Figura 25.

Figura 25 – Suavizado da distribuição de valores dos diâmetros de gotas de um spray: (a) função densidade e (b) função distribuição acumulada



Fonte: Elaboração própria do autor.

A função densidade $f(x)$ permite redefinir o diâmetro médio de gota para um spray, conforme a equação (30).

$$\overline{x}_{qp} = \left[\frac{\int_{x_0}^{x_m} x^q f(x)dx}{\int_{x_0}^{x_m} x^p f(x)dx} \right]^{\frac{1}{q-p}} \tag{30}$$

A análise estatística permite representar a distribuição de uma variável aleatória por meio de parâmetros característicos como a média e o desvio padrão (distribuição Gaussiana). Por conseguinte, determinar valores representativos de um conjunto de dados, derivados de uma única variável (diâmetro de gota), permite reduzir significativamente o problema sem perder generalidade, ou seja, o histórico da distribuição.

Existem diferentes expressões matemáticas para descrever a distribuição de tamanho de gotas em um spray, todas elas baseadas em evidência experimental. Contudo, não é possível afirmar que uma é correta, apenas pode se dizer que uma ajusta melhor que outras. Embora, se procura sempre que a equação utilizada tenha uma intepretação física, isto é, não deve prever tendências contrárias às razoavelmente estabelecidas a partir dos princípios físicos (MUGELE e EVANS, 1951). A seguir, as quatro expressões mais utilizadas no estudo da distribuição de tamanho de gota de um spray são descritas.

4.2.1 Equação de Rosin-Ramler (R-R)

A equação de Rosin-Ramler foi desenvolvida em 1933 (VESILIND, 1980), e constitui uma das primeiras propostas para representar distribuições de tamanho de materiais pulverizados. Alguns equipamentos de análise de distribuição de tamanho de gotas de spray, como o sistema Spraytec 10K da Malvern, utilizam essa equação para ajustar os dados obtidos durante uma medição. A função distribuição é geralmente apresentada no formato de volume acumulado, conforme equação (31).

$$V = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\overline{x}} \right)^{\delta} \right] \tag{31}$$

A variável V representa a fração volumétrica de gotas que possuem um diâmetro menor a x, enquanto $\overline{x}$ e δ são o parâmetro de tamanho característico e o parâmetro de uniformidade da distribuição, respectivamente. A partir da equação (31) pode ser derivada a função densidade em termos de volume, equação (32).

$$\frac{dV}{dx} = \frac{\delta x^{\delta-1}}{\overline{x}^{\delta}} \exp\left[-\left(\frac{x}{\overline{x}} \right)^{\delta} \right] \tag{32}$$

Em seguida, a função densidade em termos do número de gotículas, $f(x) = dN/dx$, é obtida dividindo a equação (32) por x^3 e inserindo um fator multiplicativo para fazer $\int_0^{\infty} f(x)dx = 1$. Assim, a função densidade numérica dN/dx resulta:

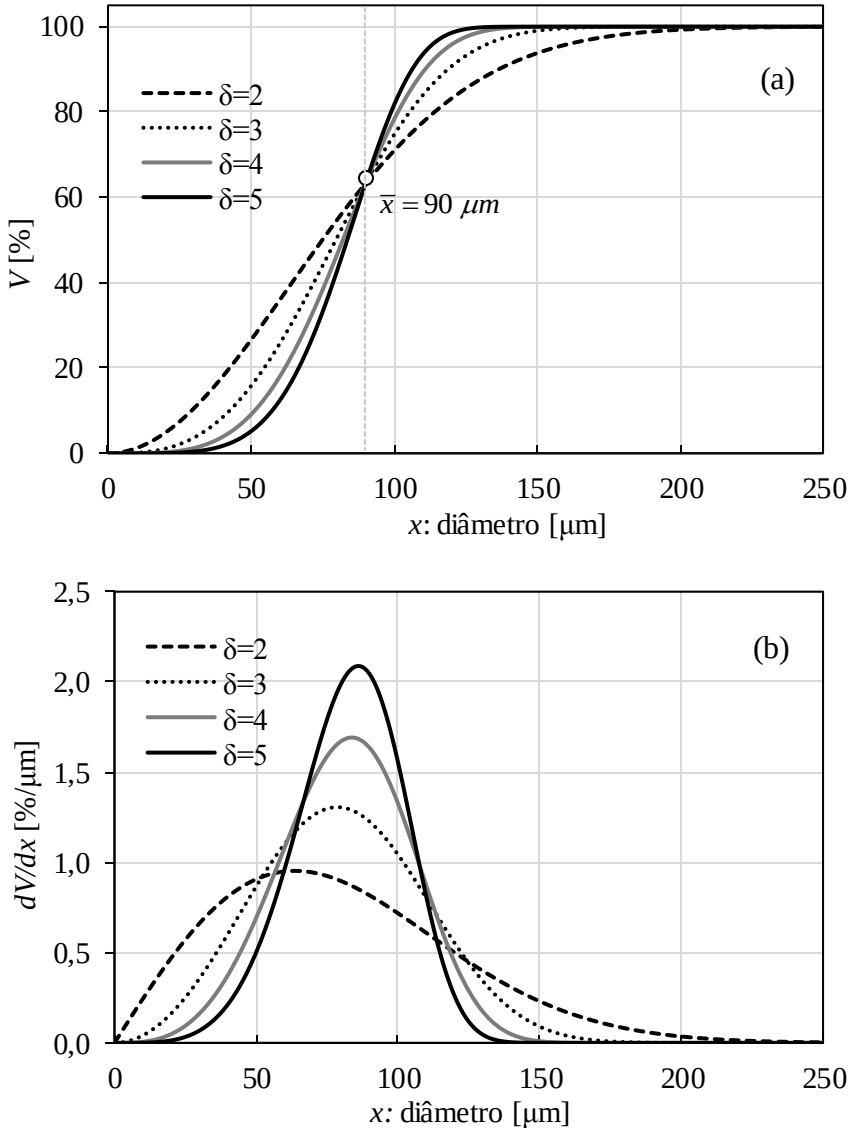
$$\frac{dN}{dx} = \frac{\delta x^{\delta-4}}{\overline{x}^{\delta-3}\ \Gamma\left(1 - \frac{3}{\delta}\right)} \exp\left[-\left(\frac{x}{\overline{x}} \right)^{\delta} \right] \tag{33}$$

A função de distribuição acumulada numérica N é obtida integrando a equação (33), a qual produz uma função Gama incompleta, conforme equação (34).

$$N = \int_0^u \frac{u^{\left(1-\frac{3}{\delta}\right)-1}}{\Gamma\left(1-\frac{3}{\delta}\right)} \exp(-u)\, du\,;\; u = \left(x/\overline{x}\right)^{\delta} \tag{34}$$

Existem tabelas para a equação (34), ou pode ser calculada diretamente em uma folha de cálculo do *Excel* por meio da função distribuição acumulada Gama. Para observar a influência dos parâmetros da distribuição Rosin-Ramler, isto é, $\overline{x}$ e δ, a Figura 26 é apresentada, a qual foi construída levando em conta os valores de $\overline{x} = 90\ \mu m$ e $\delta = 2,\ 3,\ 4$ e 5.

Figura 26 – Influência de $\overline{x}$ e δ: (a) distribuição acumulada e (b) função densidade de R-R



Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 26a mostra que à medida que o parâmetro δ aumenta, um menor volume de gotículas com diâmetros menores a $\overline{x}$ existe, e o mesmo acontece com as gotículas de diâmetros maiores a $\overline{x}$. Esse fato é um indicativo, que a maiores valores de δ, um maior volume de gotículas com diâmetros próximos de $\overline{x}$ existe. A Figura 26b corrobora a afirmação anterior, pois observa-se uma maior concentração do volume do spray em torno do valor de $\overline{x}$ em maiores valores de δ.

A distribuição Rosin-Ramler também permite calcular, a partir dos parâmetros $\overline{x}$ e δ os diâmetros médios descritos na Tabela 19 por meio da equação (30). Um desses diâmetros médios, amplamente utilizado em estudos de combustão, corresponde ao diâmetro médio de Sauter (x_{32} ou SMD), cuja expressão deduzida da equação (30) resulta:

$$(x_{32})_{R-R} = \frac{\overline{x}}{\Gamma\left(1-\frac{1}{\delta}\right)} \tag{35}$$

A equação (35) revela que o diâmetro médio de Sauter será mais próximo do valor de $\overline{x}$, à medida que o spray seja mais uniforme. Além disso, o diâmetro médio de Sauter é um parâmetro que fornece informação direta da qualidade do spray, sendo que quanto menor seu valor, maior é a área superficial total do spray gerado, o que é um indicativo de uma atomização de qualidade.

4.2.2 Equação de Nukiyama-Tanasawa (N-T)

Nukiyama e Tanasawa (1950) propuseram a equação (36), completamente experimental, para descrever a distribuição de tamanho de gotas em um spray.

$$\frac{dN}{dx} = \frac{\delta b^{3/\delta}}{\Gamma\left(3/\delta\right)} x^2 \exp\left[-bx^{\delta}\right] \tag{36}$$

Os valores de b e δ são parâmetros da distribuição de Nukiyama-Tanasawa, obtidos experimentalmente. A função de distribuição acumulada numérica N resulta de integrar a equação (36). O resultado é uma função de distribuição acumulada Gama, conforme equação (37).

$$N = \int_0^u \frac{u^{\frac{3}{\delta}-1}}{\Gamma\left(\frac{3}{\delta}\right)} \exp(-u)\,du\;;\; u = bx^{\delta} \tag{37}$$

A equação (37) é resolvida conforme foi descrito para a equação (34). Por outro lado, a função densidade em termos de volume, dV/dx, pode ser derivada multiplicando a equação (36) por x^3 e inserindo um fator conveniente para obter $\int_0^{\infty} f(x)dx = 1$. A expressão resultante é apresentada na equação (38).

$$\frac{dV}{dx} = \frac{\delta b^{6/\delta}}{\Gamma(6/\delta)} x^5 \exp\left[-bx^{\delta}\right] \tag{38}$$

A integração da equação (38) de $0 \rightarrow x$ proporciona uma função de distribuição acumulada Gama, que permite calcular a fração de volume V do spray, cujas gotículas possuem um diâmetro menor a *x*, conforme equação (39).

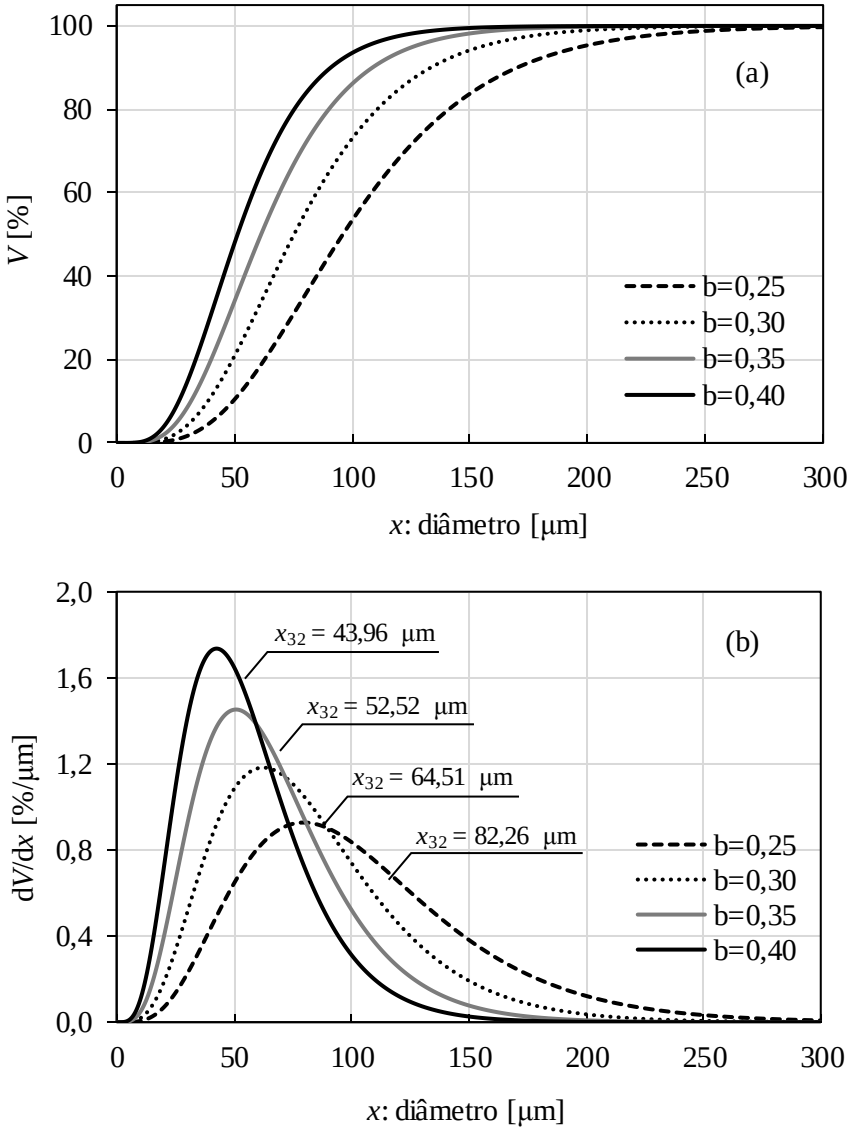
$$V = \int_0^{bx^{\delta}} \frac{u^{\frac{6}{\delta}-1}}{\Gamma(6/\delta)} \exp(-u)\,du\;;\; u = bx^{\delta} \tag{39}$$

A integral da equação (39) pode ser determinada por meio de tabelas ou utilizando a função de distribuição acumulada Gama do *Excel*. A distribuição Nukiyama-Tanasawa também permite calcular, a partir dos parâmetros b, δ e a equação (30), o diâmetro médio de Sauter (x_{32} ou SMD), conforme equação (40).

$$(x_{32})_{N-T} = b^{-\frac{1}{\delta}} \left[\frac{\Gamma(6/\delta)}{\Gamma(5/\delta)}\right] \tag{40}$$

Para observar a influência do parâmetro b na distribuição e diâmetro de Sauter de um spray, a Figura 27 foi elaborada, para a qual foi assumido $\delta = 3/4$ e $b = 0,25$, 0,30, 0,35 e 0,40. O valor de $\delta = 3/4$ foi escolhido, pois segundo Mugele e Evans (1951), valores como 1, 1/2, 1/3, 1/4, etc., usualmente garantem um bom ajuste de dados experimentais.

Figura 27 – Influência de b : (a) distribuição acumulada e (b) função densidade de N-T



Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 27a e 27b permite observar que b representa um parâmetro de uniformidade do spray, pois à medida que seu valor aumenta, o spray se torna mais uniforme, ou seja, a variabilidade dos diâmetros das gotículas do spray resulta menor. O efeito do parâmetro b sobre a distribuição de diâmetros de gotas afeta diretamente o diâmetro de Sauter, dado que valores elevados de b representarão sprays de maior área superficial e, por conseguinte, de maior qualidade em aplicações de combustão.

4.2.3 Equação Log-Normal (L-N)

Uma escala logarítmica também pode ser utilizada para tratar a grande gama de valores dos diâmetros das gotículas do spray, para o qual é definida uma nova variável, conforme equação (41).

$$y = \ln\left(\frac{x}{\bar{x}}\right) \tag{41}$$

Quando os diâmetros de gota de um spray são plotados sobre essa base, encontramos que eles normalmente fornecem uma distribuição um tanto simétrica em torno de algum valor de *y*, que está próximo de um único máximo na curva. Esse fato pode ser expresso pela equação (42), a qual representa uma distribuição Normal.

$$\frac{dV}{dy} = \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\delta^2 y^2\right)\right] \tag{42}$$

O parâmetro δ está vinculado com o desvio padrão de *y*, e, por conseguinte, de *x*. Por outro lado, o parâmetro $\bar{x}$ adquire o significado do diâmetro médio de volume Dv[50] (diâmetro médio de massa). Para obter a função de distribuição acumulada volumétrica, se integra a equação (42), cujo resultado é a equação (43).

$$V = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\delta y} \exp\left(-u^2\right) du \; ; \; u = \delta y \tag{43}$$

A partir das equações (42) e (43), a função densidade numérica dN/dy e a função distribuição acumulada numérica N podem ser derivadas, seguindo o procedimento aplicado nos casos das equações de Rosin-Ramler e Nukiyama-Tanasawa. Assim, as equações (44) e (45) são obtidas.

$$\frac{dN}{dy} = \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\delta y + \frac{3}{2\delta}\right)^2\right] \tag{44}$$

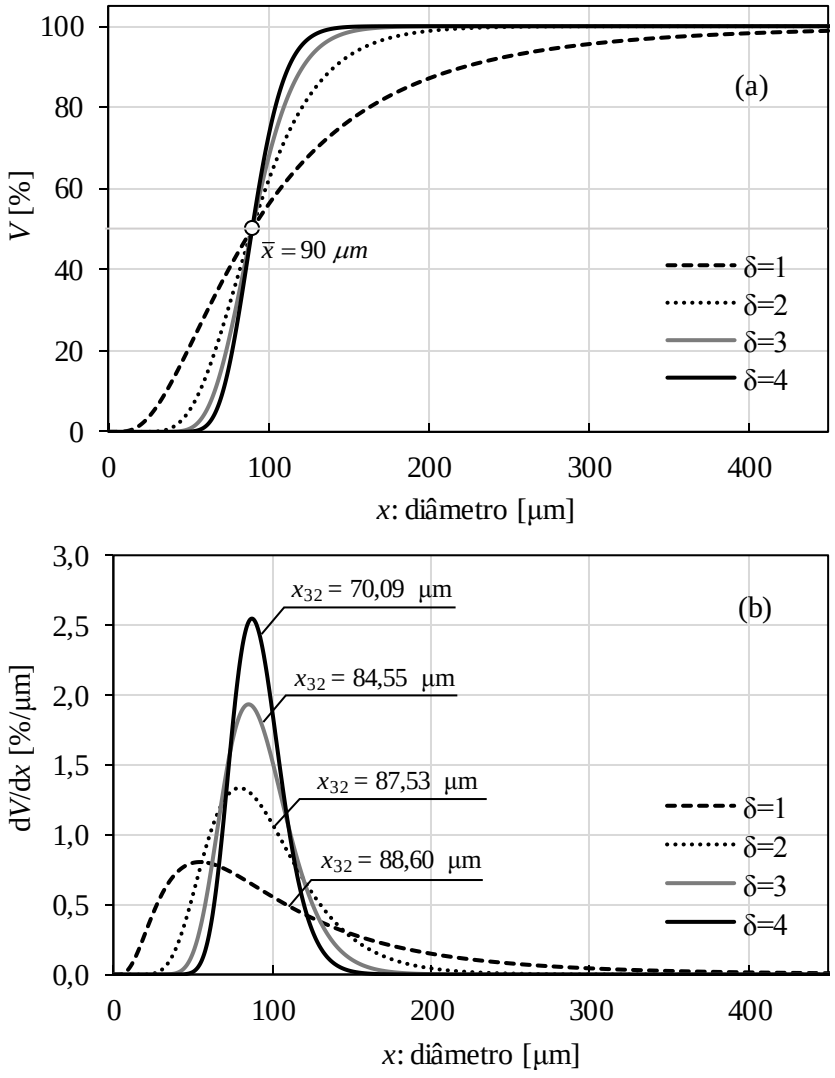
$$N = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\delta y + \frac{3}{2\delta}} \exp\left(-u^2\right) du \; ; \; u = \delta y + \frac{3}{2\delta} \tag{45}$$

A distribuição Log-Normal também permite calcular o valor de x_{32}, conforme equação (46).

$$(x_{32})_{L-N} = \bar{x} \exp\left(-\frac{1}{4\delta^2}\right) \tag{46}$$

Para observar a influência do parâmetro δ na distribuição e diâmetro de Sauter de um spray, a Figura 28 foi elaborada, para a qual foi assumido $\bar{x} = 90\ \mu m$ e $\delta = 1, 2, 3$ e 4.

Figura 28 – Influência de δ: (a) distribuição acumulada e (b) função densidade de L-N



Fonte: Elaboração própria do autor.

Conforme Figura 28, o parâmetro δ caracteriza a homogeneidade de um spray, sendo que, com maiores valores de δ, o tamanho das gotículas exibirão menor variabilidade. Esse mesmo efeito foi observado na distribuição de Rosin-Ramler. Por conseguinte, valores elevados de δ representarão sprays de menor diâmetro de Sauter e maior área superficial, o que, permitirá obter menores tempos de evaporação da gota e uma melhor queima durante o processo de combustão.

4.2.4 Equação de Limite Superior (L-S)

A equação de distribuição de Limite Superior foi proposta por Mugele e Evans (1951), a qual é baseada na função densidade da distribuição normal ou Gaussiana, sendo definida convenientemente a quantidade distribuída *y*, conforme equação (47),

$$y = \ln\left[\frac{ax}{(x_m - x)}\right] \tag{47}$$

sendo *a* um parâmetro adimensional, *x* o diâmetro da gotícula, e x_m o máximo diâmetro estável. A característica essencial da equação de Limite Superior é que seus parâmetros podem ser definidos a partir de diâmetros característicos da distribuição de tamanho de gotas. Esses diâmetros podem ser: $D_V(10)$, $D_V(50)$ e $D_V(90)$ que representam os diâmetros de 10%, 50% e 90% do volume do spray, respectivamente, que não ultrapassam esses valores, isto é,

- $V = 0{,}1$ para $x = D_V(10)$
- $V = 0{,}5$ para $x = D_V(50)$
- $V = 0{,}9$ para $x = D_V(90)$

De acordo com Mugele e Evans, os valores dos parâmetros a e x_m são determinados por meio das equações (48) e (49), respectivamente.

$$x_m = D_V(50)\left\{\frac{D_V(50)\left[D_V(90) + D_V(10)\right] - 2D_V(90)D_V(10)}{\left[D_V(50)\right]^2 - D_V(90)D_V(10)}\right\} \tag{48}$$

$$a = \frac{x_m - D_V(50)}{D_V(50)} \tag{49}$$

A função de densidade volumétrica dV/dx, função de distribuição acumulada volumétrica V, função densidade numérica dN/dx, e função de distribuição acumulada numérica N são as mesmas que aquelas da distribuição Log-Normal, apresentadas nas equações (42)-(45), com a diferença que y é definido conforme equação (47). Por conseguinte, a influência do parâmetro δ na distribuição de Limite Superior será a mesma que aquela exibida na distribuição Log-Normal. Por outro lado, a equação para o diâmetro médio de Sauter x_{32}, deduzida a partir da equação (30) e os parâmetros da distribuição de Limite Superior, será:

$$(x_{32})_{L-S} = \frac{x_m}{\left(1 + a \cdot \exp\left(\frac{1}{4\delta^2}\right)\right)} \tag{50}$$

Assim, construir equações que possibilitem a reprodução da distribuição do tamanho de gotas em um spray a partir de um conjunto de parâmetros específicos é essencial, pois além de salvar o histórico de distribuição, permite calcular diâmetros médios representativos como o diâmetro médio de Sauter. Cada uma das equações descritas, isto é, Rosin-Ramler, Nukiyama-Tanasawa, Log-Normal e Limite-Superior fornecem um ajuste diferente de dados experimentais, mas um bom ajuste não implica que uma equação seja correta, apenas pode se dizer que uma se ajusta melhor que as outras.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS NO BRASIL

A tecnologia de pirólise focada na produção de óleo pirolítico de pneus (OPP) apresenta-se como uma solução ambientalmente correta para dar destino a pneus inservíveis. No entanto, é necessário responder algumas questões que permitam dilucidar o futuro do óleo de pirólise como combustível alternativo no Brasil. Essas questões são respondidas atendendo os quatro primeiros objetivos deste trabalho por meio das duas seções subsequentes.

5.1.1 Matéria prima disponível e produção potencial de óleo pirolítico de pneus

A matéria prima disponível para a obtenção de OPP está formada pelos pneus inservíveis dispostos como resíduos a cada ano no Brasil. Apesar da imposição da resolução nº 416 da CONAMA para fabricantes e importadores, a meta fixada de coleta não é cumprida por uma das partes, os importadores. Os fabricantes de pneus desde 2009 vêm completando a meta fixada pela CONAMA, atingindo em 2018 uma taxa de recuperação de 104,8% (superaram a meta fixada), enquanto os importadores cumpriram com 80,34% de meta estipulada (IBAMA, 2019).

Para determinar a matéria prima disponível no Brasil para a produção de OPP, a quantidade de pneus do mercado de reposição será utilizada, pois corresponde a pneus que são comercializados no país, e que posteriormente, serão dispostos como resíduos. Essa quantidade é determinada a partir do número de pneus fabricados (F) e importados (Im), levando em conta os pneus enviados para o exterior (E) e a montadoras de veículos novos (A). Para expressar a matéria prima em unidades de massa, um fator de desgaste deve ser considerado, pois um pneu novo, depois de culminado seu tempo de serviço, possui uma massa menor à original. A resolução CONAMA nº 416 (2009) define uma perda mássica de 30%. Por conseguinte, a massa de matéria prima disponível (D) para a produção de OPP no Brasil por ano é expressa conforme equação (51).

$$D = 0,7\left[F + Im - (E + A)\right] \tag{51}$$

O valor de 0,7 representa a porcentagem da massa dos pneus inservíveis em relação da massa dos pneus novos comercializados. Por outro lado, a massa de pneus fabricados (F),

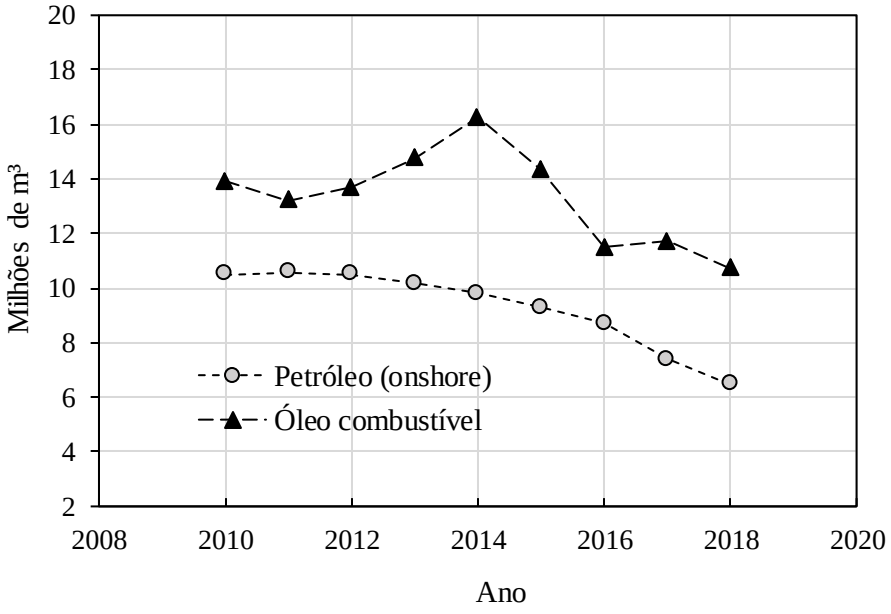
importados (*Im*), exportados (*E*) e enviados a montadoras de veículos (*A*) por ano no Brasil nos últimos dez anos estão disponíveis nos relatórios anuais de Pneumáticos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, período 2010-2019 (IBAMA, 2010-2019).

Além de quantificar a matéria prima disponível, é preciso estimar o volume de OPP que será obtido. A Figura 18d mostrou que é possível transformar acima do 45% da massa de um pneu em OPP. A massa específica do OPP possui um valor médio de 921,20 kg/m³ a 293 K (AKKOUCHE *et al.*, 2017; VIHAR *et al.*, 2017; UMEKI *et al.*, 2016; SHARMA e MURUGAN, 2015; SIVA *et al.*, 2013; LOPEZ *et al.*, 2011; ISLAM *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2004; WILLIAMS *et al.*, 1998). Por conseguinte, o volume potencial de OPP que pode ser produzido por ano no Brasil é estimado por meio da equação (52),

$$VP = 0,7\left[F + Im - (E + A)\right] x_{OPP} \rho_{OPP} \tag{52}$$

sendo VP o volume potencial de OPP por ano, x_{OPP} o rendimento mássico de OPP e ρ_{OPP} a massa específica do OPP. Adicionalmente, precisa-se verificar se o volume de OPP é compatível a outros combustíveis já produzidos no Brasil. A Figura 29 apresenta o volume de extração de petróleo em terra (*onshore*) e o óleo combustível produzido nos últimos nove anos no Brasil.

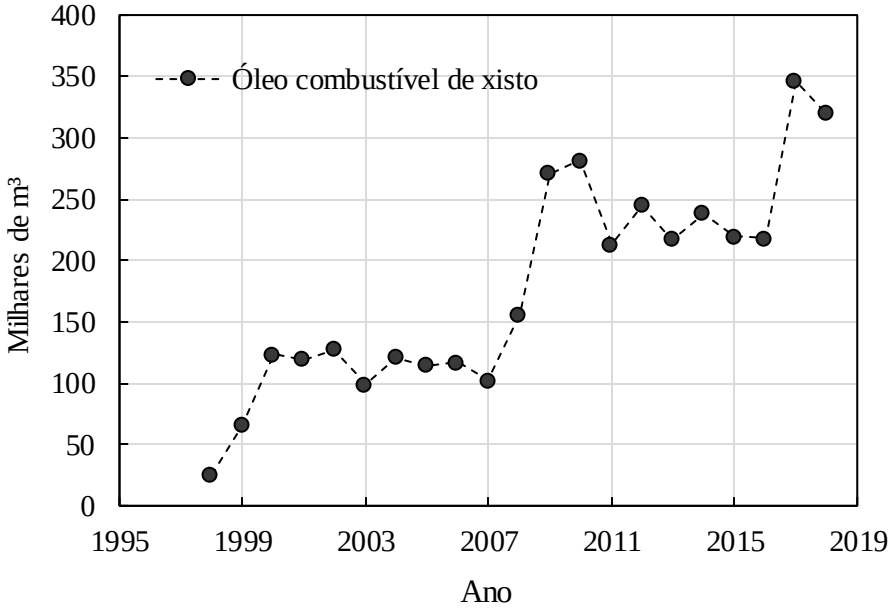
Figura 29 – Extração de petróleo em terra e óleo combustível produzido no Brasil



Fonte: Elaborado a partir de dados publicados pela ANP (2019).

Assim, duas comparações serão realizadas entre o OPP e o petróleo extraído em terra (*onshore*) e o óleo combustível (OC) produzido no Brasil. A primeira comparação baseia-se na possibilidade de uso do OPP como matéria prima para a produção de combustíveis similares com a gasolina e óleo diesel, conforme foi estudado por Ayanoglu e Yumrutas (2016). Enquanto, a segunda é fundamentada nas similaridades existentes entre o OPP e os OCs produzidos no Brasil, conforme foi evidenciado na Tabela 15. No entanto, o volume de OC apresentado na Figura 29 não leva em conta o OC produzido a partir do xisto betuminoso. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) desde 1998 vem publicando no Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis uma subseção dedicada exclusivamente à industrialização do xisto betuminoso, ressaltando sua importância no aporte de combustíveis no Brasil. Por conseguinte, o volume de óleo de xisto produzido nos últimos vinte anos é apresentado na Figura 30, o qual será utilizado posteriormente, para ser comparado com o volume de OPP que pode ser produzido no Brasil.

Figura 30 – Volume de óleo combustível de xisto produzido no Brasil



Fonte: Elaborado a partir de dados publicados pela ANP (1998-2019).

A Figura 30 mostra que apesar do óleo combustível de xisto representar em torno de 2% do OC total produzido no Brasil, a ANP evidencia a sua significativa contribuição ao fazer a diferença entre o OC proveniente do refino de petróleo e o OC extraído da pedra de xisto betuminoso.

5.1.2 Demanda de energia e autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus

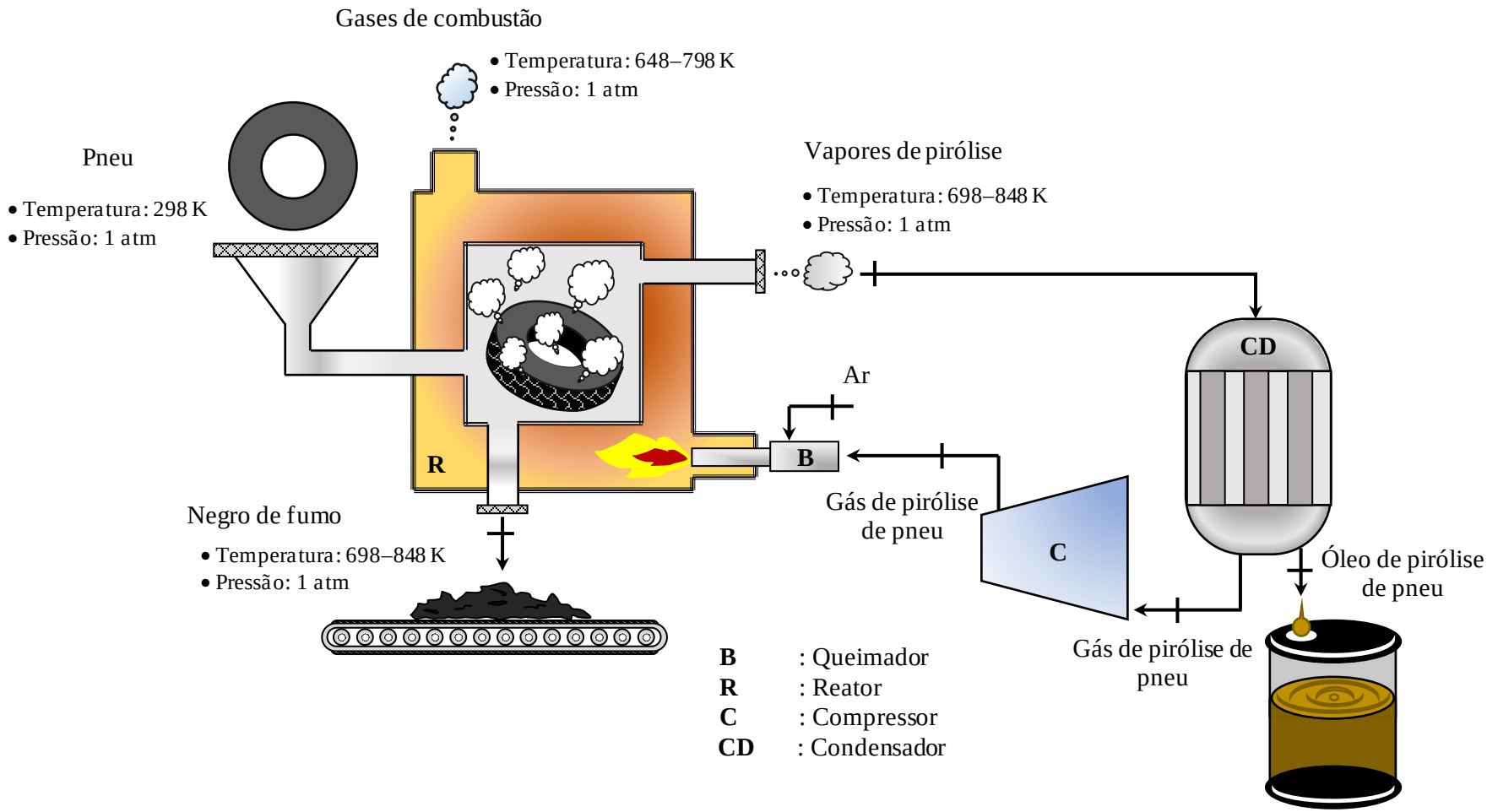
De acordo com a ideia básica do processo de pirólise de pneus apresentada no capítulo 3 e os dados experimentais coletados na faixa de temperatura de 698 a 848 K, os seguintes supostos foram considerados:

1. O reator opera em regime permanente a pressão atmosférica (1 atm).
2. A temperatura de operação do reator está na faixa de 698 a 848 K.
3. O material de pneu ingressa no reator a uma temperatura de 298 K.
4. O material de pneu perde todos seus voláteis na temperatura de 698 a 848 K.
5. A pirólise do pneu produz unicamente negro de fumo e vapores de pirólise (condensáveis e não condensáveis)
6. Os produtos de pirólise deixam o reator na temperatura de pirólise (698-848 K)
7. Os rendimentos mássicos dos produtos de pirólise são constantes na faixa de temperatura de 698 a 848 K.
8. O material de pneu e os produtos de pirólise são materiais homogêneos, formados unicamente por C, H, N, S e O.
9. A composição elementar dos produtos de pirólise permanece constante na faixa de temperatura de 698 a 848 K.
10. Os vapores de pirólise possuem comportamento de gás ideal.
11. A composição do vapor de OPP é invariante com a mudança de fase a liquido, isto é, reações de combinação ou decomposição não acontecem.

A. <u>Supostos 1 a 6:</u>

Os supostos 1-6 formam a base para propor um sistema de pirólise operando nas condições descritas. Esse sistema é apresentado na Figura 31, incluindo o uso do gás de pirólise de pneu (GPP) como fonte de energia para atender a demanda de calor do processo de pirólise de pneus. Adicionalmente, assume-se que os gases da combustão, produto da queima do GPP, saem do reator a uma temperatura de 648 a 798 K. Esse suposto sustenta-se nos resultados obtidos no trabalho de Daugaard e Brown (2003), os quais mediram a temperatura média dos gases da combustão na saída do reator, 50 K menor que a temperatura de pirólise.

Figura 31 – Sistema de pirólise de pneus



Fonte: Elaboração própria do autor.

B. <u>Supostos 7 a 9:</u>

Posteriormente, o suposto 7 permite utilizar os dados coletados do rendimento do negro de fumo, OPP e GPP apresentados na Figura 18. Enquanto, o suposto 8 facilita a representação química do material de pneu e dos seus produtos de pirólise, por meio de uma fórmula química empírica da forma $C_{a_C} H_{a_H} O_{a_O} N_{a_N} S_{a_S}$. Conforme foi descrito no capítulo 4, o número de átomos grama a_i pode ser calculado, a partir da composição elementar do composto. Esses dados foram coletados da literatura e exibidos na Tabela 5 para o pneu, e nas Figuras 19 e 21 para o negro de fumo e OPP, respectivamente. Um resumo dos dados utilizados neste trabalho é apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores assumidos da composição elementar e rendimento mássico do pneu e seus produtos de pirólise na temperatura de 698K a 848K

Composição	Pneu	Negro de fumo	OPP	GPP*
Carbono [% massa]	85,91	94,78	85,23	68,25
Hidrogênio [% massa]	7,38	1,10	10,36	13,96
Nitrogênio [% massa]	0,55	<1,00	0,55	0,00
Enxofre [% massa]	1,93	3,05	1,15	1,52
Oxigênio [% massa]	4,23	<1,00	2,71	16,28
Rendimento mássico [%]	100	38,02	45,78	16,20

* Calculado da equação (10), conservação da massa.

Fonte: Elaboração própria do autor

A composição elementar do GPP foi calculada da equação (10), aplicada à conservação de massa das espécies elementares (C, H, N, S e O). Assim, a equação (53) foi utilizada para calcular a fração mássica do elemento i no GPP ($x_{i,GPP}$).

$$x_{i,GPP} = \left(x_{i,pneu} - x_{i,NF} \cdot \frac{\dot{m}_{NF}}{\dot{m}_{pneu}} - x_{i,OPP} \cdot \frac{\dot{m}_{OPP}}{\dot{m}_{pneu}} \right) \cdot \left(\frac{\dot{m}_{GPP}}{\dot{m}_{pneu}} \right)^{-1} \tag{53}$$

sendo $x_{i,pneu}$, $x_{i,NF}$ e $x_{i,OPP}$ a fração mássica do elemento i no pneu, negro de fumo (NF) e OPP, respectivamente, enquanto $\dot{m}_{NF}/\dot{m}_{pneu}$, $\dot{m}_{OPP}/\dot{m}_{pneu}$ e $\dot{m}_{GPP}/\dot{m}_{pneu}$ representam os rendimentos mássicos de NF, OPP e GPP, nessa ordem.

Por outro lado, o suposto 9 faculta o uso dos valores apresentados na Tabela 20 na faixa de temperatura de pirólise de 698 a 848 K.

C. <u>Supostos 10 e 11:</u>

O suposto de comportamento de gás ideal para os vapores de pirólise de pneu possibilita a aplicação da lei de Gibbs-Dalton, uma vez que os seus componentes e suas respectivas concentrações mássicas sejam definidos. Conforme foi discutido amplamente no capítulo 3, os vapores de pirólise estão compostos por uma fração que subsiste como gás quando é resfriado até a temperatura ambiente, recebendo o nome de gás de pirólise de pneu (GPP), e a outra fração que sofre condensação e muda da fase vapor para liquido, recebendo o nome de óleo pirolítico de pneu (OPP). A fração não condensável está formado em grande parte por hidrocarbonetos leves de até 5 carbonos, enquanto a fração condensável possui na sua composição hidrocarbonetos de até 21 carbonos. A composição química assumida para ambas as frações é descrita a seguir.

Gás de pirólise de pneu (GPP):

Neste trabalho assume-se que o GPP é formado por quinze componentes gasosos: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), eteno (C_2H_4), etano (C_2H_6), propeno (C_3H_6), propano (C_3H_8), 1,3-butadieno (C_4H_6), 1-buteno (C_4H_8), isobutano (C_4H_{10}), isopreno (C_5H_8), 1-penteno (C_5H_{10}), n-pentano (C_5H_{12}) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Conforme a Tabela 20, o conteúdo de C, H, N, S e O no GPP permanece constante na faixa de temperatura de 698 a 848 K, no entanto, a concentração dos quinze componentes pode variar nessa faixa de temperatura. A concentração mássica dos componentes do GPP foi calculada de acordo com o modelo de equilíbrio químico descrito no capítulo 4, mas adicionando um fator empírico k_j na equação (20), conforme equação (54).

$$\left(\frac{k_j \cdot \bar{g}^{o}_{f,j}}{R \cdot T} + \ln \frac{n_j}{n_{total}} \right) - \sum_{i=1}^{4} \lambda_i \cdot \left(a_{ij} \right)_{prod} = 0 \qquad (54)$$

Os fatores empíricos k_j são introduzidos com o intuito de melhorar a predição da composição do gás de pirólise de pneu, sendo um recurso utilizado também por outros

pesquisadores (JARUNGTHAMMACHOTE *et al.*, 2007; VAEZI *et al.*, 2011; BARMAN *et al.*, 2012; MENDIBURU, 2014), com a diferença de que, os fatores empíricos neste trabalho foram aplicados na energia livre de Gibbs de formação dos componentes do GPP. Isto é motivado pelo de que o método de minimização de energia livre de Gibbs não leva em consideração subsistemas formados por alguns componentes do GPP, vinculados por meio de reações de dissociação, mas considera cada componente do gás de pirólise individualmente. Contudo, modificar a constante de equilíbrio por meio de fatores empíricos equivale a modificar a energia livre de Gibbs de formação dos componentes do GPP, pois a constante de equilíbrio de uma reação de dissociação é calculada a partir das energias livres de Gibbs dos componentes envolvidos.

Assim, a equação (54) fornecerá quinze equações associadas aos quinze componentes assumidos no GPP, enquanto a equação (17), de conservação de massa das espécies elementares, proporcionará cinco equações correspondentes à conservação de massa do C, H, N, S e O no GPP. O sistema de equações não lineares geradas pelas equações (54) e (17) são apresentadas no Apêndice I. O método numérico utilizado para resolver o sistema de equações não lineares foi o método Newton-Raphson, cuja solução esteve composta pelas frações molares dos componentes do GPP, as quais foram ajustadas através dos fatores k_j para não ultrapassar os limites experimentais apresentados na Tabela 13.

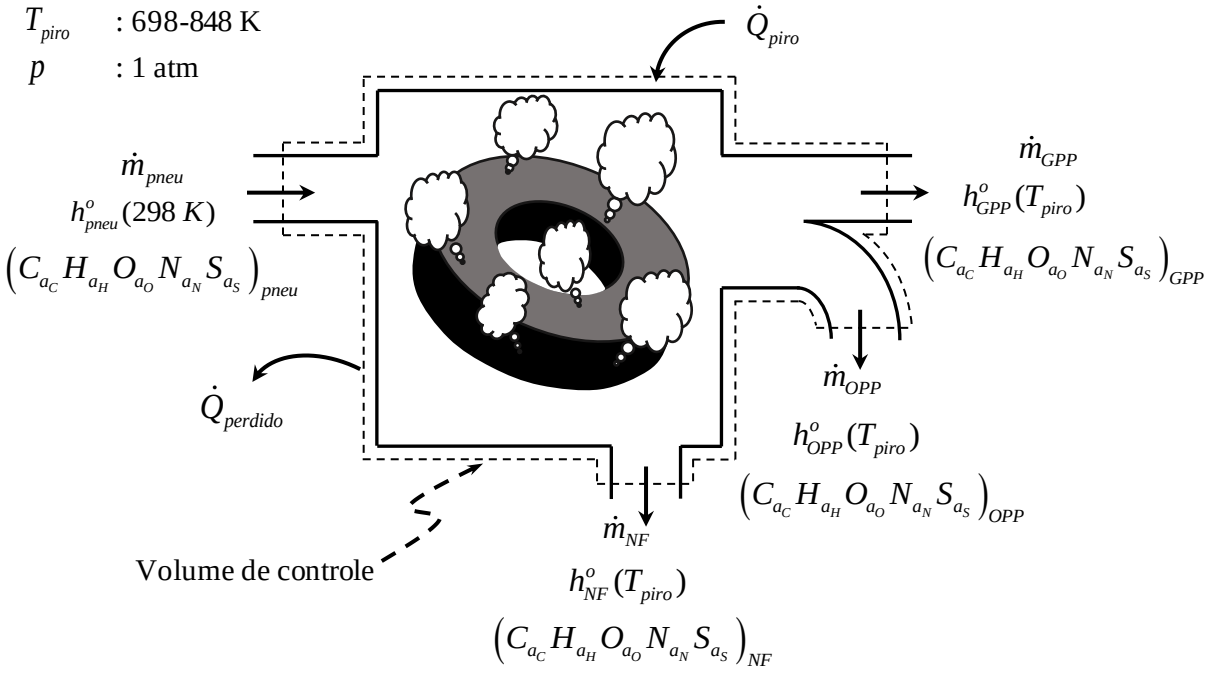
Óleo pirolítico de pneu (OPP):

O suposto 11 permite utilizar a composição do OPP determinada por técnicas cromatográficas. Por conseguinte, os dados experimentais utilizados foram os apresentados por Alvarez *et al.* (2017), que identificaram 187 componentes. Dado que os 187 componentes não representam a massa total das amostras de OPP analisadas pelos autores, neste trabalho foi assumido que o OPP esteve formado unicamente por esses componentes, pelo que foi necessário recalcular as frações mássicas dos componentes do OPP. A fração mássica de cada um dos 187 componentes do OPP é apresentada no Apêndice I.

5.1.2.1 Calor requerido pelo processo de pirólise de pneus

O calor requerido pelo processo de pirólise de pneus foi calculado a partir do volume de controle apresentado na Figura 32, que foi obtido da Figura 31.

Figura 32 – Volume de controle de análise termodinâmico



Fonte: Elaboração própria do autor.

Sendo:

a_i : Número de átomos-grama da espécie elementar *i* (C, H, N, S, O)

$\dot{m}_{pneu}$: Vazão mássica de pneu a pirolisar, g/s

$\dot{m}_{NF}$: Vazão mássica do negro de fumo de pneu, g/s

$\dot{m}_{OPP}$: Vazão mássica do óleo pirolítico de pneu em fase vapor, g/s

$\dot{m}_{GPP}$: Vazão mássica do gás de pirólise de pneu, g/s

T_{piro} : Temperatura do processo de pirólise, 698-848K

h^o : Entalpia específica a pressão padrão (1 atm), J/g

$\dot{Q}_{perdido}$: Calor perdido no processo, J/s

$\dot{Q}_{piro}$: Calor requerido pelo processo de pirólise de pneu, J/s

Dado que o processo de pirólise é fundamentalmente de aquecimento, em seguida, no balanço de energia do volume de controle da Figura 32 a energia mecânica está ausente, pelo que a equação (10) apresentada anteriormente é simplificada para obter a equação (55).

$$\frac{\dot{Q}_{piro}}{\dot{m}_{pneu}} = \frac{\dot{m}_{OPP}}{\dot{m}_{pneu}} \cdot h^{o}_{OPP}(T_{piro}) + \frac{\dot{m}_{NF}}{\dot{m}_{pneu}} \cdot h^{o}_{NF}(T_{piro}) + \frac{\dot{m}_{GPP}}{\dot{m}_{pneu}} \cdot h^{o}_{GPP}(T_{piro}) - h^{o}_{pneu}(298K) + \frac{\dot{Q}_{perdido}}{\dot{m}_{pneu}} \quad (55)$$

O calor perdido $\dot{Q}_{perdido}$ durante o processo de pirólise foi assumido igual a uma porcentagem do calor requerido pelo processo de pirólise de pneus $\dot{Q}_{piro}$. Os rendimentos mássicos dos produtos de pirólise foram aqueles apresentados na Tabela 20. Por outro lado, as entalpias do pneu e dos seus produtos de pirólise foram determinadas segundo a fase de cada um deles (sólido e vapor), conforme é descrito a seguir.

A. Fase sólida: pneu e negro de fumo

A entalpia específica do pneu e negro de fumo foi calculada da equação (22). O termo correspondente à entalpia de formação padrão a 298 K da equação (22) foi determinado através do poder calorífico superior (PCS) e composição elementar (Tabela 20) do pneu e negro de fumo, segundo equação (25). Os valores de PCS assumidos para o pneu e negro de fumo foram os valores médios apresentados na Tabela 5 e Figura 19d, respectivamente, isto é, 36,41 MJ/kg para o pneu e 30,14 MJ/kg para o negro de fumo. Dado que o suposto 3 indica que o pneu ingressa ao reator a 298 K, logo, a entalpia especifica do pneu resulta igual à sua entalpia de formação padrão a 298 K. Por outro lado, visto que o negro de fumo deixa o reator a T_{piro}, a variação de entalpia sensível na transformação de $298\,K \rightarrow T_{piro}$ deve ser adicionada à sua entalpia de formação. O valor de calor específico utilizado para calcular a variação de entalpia sensível por meio da equação (23) foi a média dos valores apresentados na Figura 20.

B. Fase vapor: óleo de pirólise de pneu e gás de pirólise de pneu

No caso dos vapores de pirólise, o suposto de gás ideal permitiu aplicar a equação (28) para determinar a entalpia do GPP e do OPP em fase vapor.

No caso do GPP, as frações mássicas calculadas dos 15 componentes assumidos (modelo de equilíbrio químico modificado) foram introduzidas na equação (28), junto com suas respectivas entalpias. O valor de entalpia de cada componente do GPP foi obtido da base de dados do *National Institute of Standards and Technology*-NIST (LINSTROM e MALLARD, 2020) e dos coeficientes NASA Glenn (McBRIDE, 2002).

Para o OPP em fase vapor, as frações mássicas dos 187 componentes assumidos na sua composição, e cujos valores são apresentados no Apêndice I, foram introduzidos na equação (28), junto com a entalpia de cada componente. Ao contrário do ocorrido com os 15 componentes do GPP, os dados experimentais da entalpia dos 187 componentes do OPP em fase vapor, não foram encontrados na literatura. Em consequência, os componentes do OPP foram agrupados em quatro categorias:

1. Valor experimental de $h_f^o(298\ K)$ e c_p^o conhecidos.
2. Valor experimental de $h_f^o(298\ K)$ conhecido e valor experimental de c_p^o desconhecido.
3. Valor experimental de $h_f^o(298\ K)$ desconhecido e valor experimental c_p^o conhecido.
4. Valor experimental de $h_f^o(298\ K)$ h_f^o e c_p^o desconhecidos.

A primeira categoria ficou composta por 22 componentes, a segunda por 36 componentes, a terceira por 6 componentes e a última por 123 componentes. Para os componentes cuja entalpia e calor específico não foram encontrados na literatura, o método de contribuição de grupos (MCG) foi aplicado (vide equações (26) e (27)). Dado que Alvarez *et al.* (2017) proporcionaram a composição de três amostras de OPP obtidas a 698, 748 e 848 K, logo, foi possível calcular três valores de entalpia para cada temperatura.

Uma vez definidos os valores de entalpia para o pneu e seus produtos de pirólise, o passo a seguir foi calcular o valor de $\dot{Q}_{piro}/\dot{m}_{pneu}$ para a faixa de temperatura de pirólise de 698 a 848 K, levando em conta as perdas de calor proporcionais ao requerimento de calor do processo.

5.1.2.2 Autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus

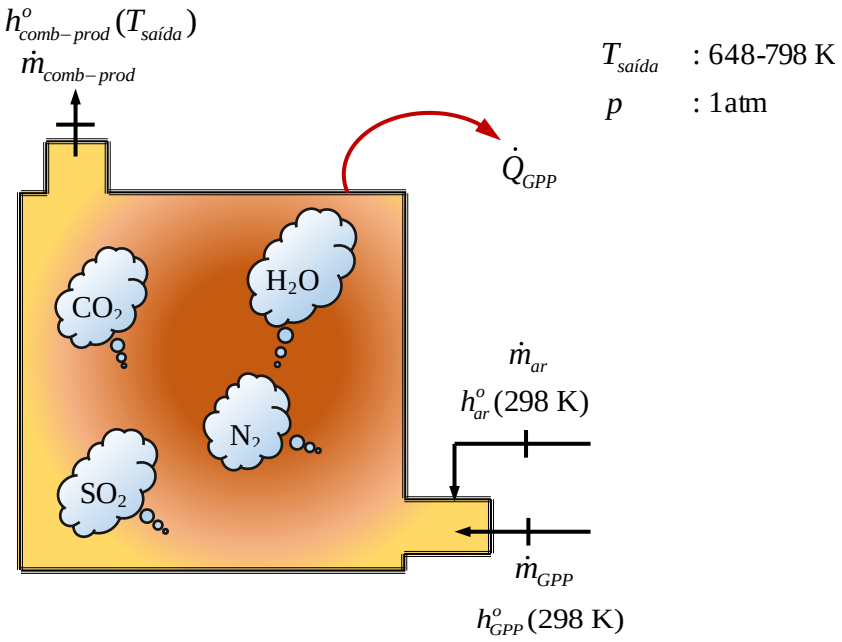
A autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus foi avaliada, a partir da energia que pode suprir a queima do GPP produzido. Os resultados obtidos do modelo de equilíbrio químico modificado foram utilizados para calcular o poder calorífico (superior e

inferior) do GPP na faixa de temperatura de 698 a 848 K. Após o cálculo do poder calorífico inferior do GPP, o calor que pode entregar o GPP, no caso ideal de combustão, no qual os produtos da combustão deixam o reator a 298 K, pode ser calculado de acordo com a equação (56).

$$\frac{\dot{Q}_{GPP}(298\ \mathrm{K})}{\dot{m}_{pneu}} = \frac{\dot{m}_{GPP}}{\dot{m}_{pneu}} \cdot PCI_{GPP} \tag{56}$$

Sendo $\dot{Q}_{GPP}(298\ \mathrm{K})$ o calor fornecido pelo GPP quando seus produtos deixam o reator a 298 K, e PCI_{GPP} o poder calorífico inferior do GPP, cujo valor pode variar segundo a temperatura de pirólise. No entanto, no processo real de pirólise do pneu, os produtos da combustão saem do reator a uma temperatura $T_{saída} < T_{piro}$. Neste trabalho, foi assumido que a temperatura de saída dos produtos da combustão do GPP foi 50 K menor que a temperatura de pirólise, isto é, $648\ \mathrm{K} \leq T_{saída} \leq 798\ \mathrm{K}$. Assim, para avaliar a autossuficiência energética do processo sob o suposto citado acima, o volume de controle apresentado na Figura 33 foi definido, o qual foi individualizado da Figura 31.

Figura 33 – Volume de controle utilizado para avaliar a autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus



Fonte: Elaboração própria do autor.

O ar é uma mistura de 21% de O_2 e 79% de N_2 que ingressa junto com o GPP a uma temperatura de 298 K. O valor de $h^o_{GPP}(298\ \text{K})$ foi calculada a partir da entalpia e a fração mássica de cada um dos 15 componentes assumidos no GPP, enquanto o valor de $h^o_{ar}(298\ \text{K})$ foi calculado da entalpia e concentração mássica do O_2 e N_2 no ar. Por outro lado, o termo $h^o_{comb-prod}$ corresponde à entalpia especifica dos produtos da combustão do GPP, sendo que o cálculo do seu valor precisa da composição dos produtos da combustão do GPP. A composição dos produtos da combustão foi calculada levando em conta uma reação de combustão estequiométrica de um mol de GPP, conforme equação (57).

$$\left(\begin{array}{c} y_1H_2 + y_2CO + y_3CO_2 + y_4CH_4 + y_5C_2H_4 + \\ y_6C_2H_6 + y_7C_3H_6 + y_8C_3H_8 + y_9C_4H_6 + y_{10}C_4H_8 + \\ y_{11}C_4H_{10} + y_{12}C_5H_8 + y_{13}C_5H_{10} + y_{14}C_5H_{12} + y_{15}H_2S \end{array}\right) + n_{O_2}(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow aCO_2 + bH_2O + cSO_2 + dN_2 \quad (57)$$

A variável y_j representa a fração molar do componente *j* no GPP, sendo $\sum y_j = 1$, e cujos valores foram calculados do modelo de equilíbrio químico modificado. O número de mols estequiométrico do oxigênio é representado por n_{O_2} e o número de mols dos produtos da combustão por meio das letras *a*, *b*, *c* e *d*. Dado que *a*, *b*, *c* e *d* são expressos em relação a um mol de gás de pirólise, em seguida, a entalpia específica dos produtos de combustão $h^o_{comb-prod}$ é calculada segundo equação (58).

$$h^o_{comb-prod}(T_{saída}) = \frac{1}{PM_{GPP}}\left[a\bar{h}^o_{CO_2}(T_{saída}) + b\bar{h}^o_{H_2O}(T_{saída}) + c\bar{h}^o_{SO_2}(T_{saída}) + d\bar{h}^o_{N_2}(T_{saída})\right]\cdot\frac{\dot{m}_{GPP}}{\dot{m}_{comb-prod}} \quad (58)$$

O termo $\dot{m}_{comb-prod}$ corresponde à vazão mássica dos produtos da combustão, com valor igual à soma da vazão mássica do ar e GPP, isto é, $\dot{m}_{comb-prod} = \dot{m}_{GPP} + \dot{m}_{ar}$. Enquanto, PM_{GPP} representa a massa molecular média do GPP e é calculado segundo o denominador da equação (21). Já com as variáveis definidas da Figura 33, a lei de conservação de energia, a equação (9), foi aplicada ao volume de controle, sendo obtida a equação (59).

$$-\frac{\dot{Q}_{GPP}}{\dot{m}_{pneu}} = \frac{\dot{m}_{comb-prod}}{\dot{m}_{pneu}}h^o_{comb-prod}(T_{saída}) - \frac{\dot{m}_{GPP}}{\dot{m}_{pneu}}h^o_{GPP}(298\ \text{K}) - \frac{\dot{m}_{ar}}{\dot{m}_{Pneu}}h^o_{ar}(298\ \text{K}) \quad (59)$$

Posteriormente, o valor calculado de $\dot{Q}_{GPP}$ foi comparado com o valor do calor requerido pelo processo de pirólise de pneus, $\dot{Q}_{piro}$, definido na equação (56). Então, dois cenários (A e B) podem ser apresentados:

A. $\dot{Q}_{GPP} < \dot{Q}_{piro}$

O GPP não é suficiente para atender a demanda energética do processo de pirólise de pneus, por conseguinte, precisará de mais uma fonte de energia ou a queima adicional de outro combustível.

B. $\dot{Q}_{GPP} > \dot{Q}_{piro}$

O GPP é suficiente para atender a demanda de energia do processo, em consequência, a pirólise de pneus é definida como energicamente autossuficiente. Por conseguinte, o termo X é incluído para representar a fração do GPP que deve ser queimado para fornecer a quantidade $\dot{Q}_{piro}$ do processo. Assim, a vazão mássica dos produtos da combustão é modificada, conforme equação (60)

$$\dot{m}_{comb-prod} = X\dot{m}_{GPP} + \dot{m}_{ar} \tag{60}$$

A equação (60) conduz a rescrever a equação (59), sendo obtida a equação (61).

$$-\frac{\dot{Q}_{piro}}{\dot{m}_{pneu}} = X\,\frac{\dot{m}_{GPP}}{\dot{m}_{pneu}}\left[\frac{a\bar{h}^{o}_{CO_2}(T_{saída}) + b\bar{h}^{o}_{H_2O}(T_{saída}) + c\bar{h}^{o}_{SO_2}(T_{saída}) + d\bar{h}^{o}_{N_2}(T_{saída})}{PM_{GPP}} - h^{o}_{GPP}(298\text{ K})\right] \tag{61}$$

Os valores de X foram apresentados em função da temperatura, pois a análise deste trabalho foi realizada na faixa de temperatura de pirólise de 698 a 848 K.

5.2 SPRAY DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEU PRODUZIDO NO BRASIL

Nesta seção são descritos os combustíveis, os equipamentos de caracterização dos combustíveis e a metodologia aplicada para avaliar a qualidade dos sprays combustíveis.

5.2.1 Combustíveis de estudo

Além do OPP, o óleo diesel (OD) foi utilizado como combustível de referência. O OPP foi obtido de uma doação da indústria de cimentos POLIMIX AMBIENTAL, a qual possui uma capacidade de pirólise de 85 toneladas de pneus por dia. Duas amostras foram recebidas da POLIMIX: OPP cru (CROPP) e OPP centrifugado (CEOPP), de aspecto visual similar. A amostra de OD foi adquirida de um posto de combustível da PETROBRAS. O OD foi do tipo S10, que se caracteriza por ter um conteúdo de enxofre menor a 10 mg/kg. Na Figura 34, uma fotografia do OPP e do OD é apresentada.

Figura 34 – Fotografia do óleo pirolítico de pneus (OPP) e do óleo diesel S10 (OD)



OPP OD-S10

Fonte: Elaboração própria do autor.

Duas amostras adicionais de OPP foram caracterizadas, as quais foram derivadas do CEOPP. As duas amostras foram adequadas para simular condições de armazenamento do CEOPP, e, posteriormente, avaliar tal influência nas suas propriedades. O CEOPP foi exposto ao meio ambiente por três e vinte dias, respectivamente. A primeira amostra foi denominada CEOPP1 e a segunda CEOPP2.

5.2.2 Misturas de óleo pirolítico de pneus e óleo diesel (OPP-OD)

Misturas entre o OD-S10 e as quatro amostras de OPP (CROPP, CEOPP, CEOPP1 e COPP2) foram preparadas por agitação mecânica. Posteriormente escolheu-se a melhor amostra de OPP para se misturar com o OD em diferentes proporções volumétricas. O critério de escolha foi baseado na ausência de efeitos sinérgicos ou antagônicos significativos na mistura. As misturas das amostras selecionadas de OPP e OD foram representadas por 10OPP, 20OPP, 30OPP, 40OPP e 50OPP, correspondentes à porcentagem volumétrica de OPP na mistura, isto é, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de OPP. Para preparar as misturas OPP-OD foram utilizados balões volumétricos e pipetas graduadas da PHOX, cujas especificações são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 – Especificações da vidraria utilizada na preparação das misturas OPP-OD

Tipo de vidraria	Capacidade [ml]	Graduação [ml]	Tolerância [ml]
Balão volumétrico	100	0,1	± 12/14
Pipeta	10	0,1	±0,03
	25	0,1	±0,06
	50	0,2	±0,16

Fonte: Elaboração própria do autor.

Para preparar uma mistura específica de OPP-OD, escolheu-se a pipeta de capacidade volumétrica próxima ao volume de OPP enchido dentro do balão volumétrico de 100 ml, sendo completado o restante com OD. Essa recomendação permitiu reduzir o erro sistemático ao mínimo.

Uma vez tendo as misturas de OPP-OD preparadas, a etapa posterior foi realizar as medidas das principais propriedades que afetam o processo de atomização, isto é, a massa específica, a viscosidade e a tensão superficial das misturas. O poder calorífico superior das misturas e dos combustíveis puros também foi medido. As medidas de OPP foram realizadas com a finalidade de determinar a vazão mássica requerida por um tipo específico de atomizador projetado para operar com uma determinada potência térmica.

As medidas das propriedades das misturas OPP-OD foram realizadas no Laboratório de Combustão Propulsão e Energia do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LCPE-ITA), localizado na cidade de São José dos Campos, estado de São Paulo, Brasil.

5.2.3 Equipamentos de caracterização de combustíveis

Os equipamentos usados para medir a massa específica, viscosidade cinemática, tensão superficial e poder calorífico dos combustíveis, são apresentados a seguir. No Apêndice II são apresentadas as incertezas determinadas para cada equipamento durante a realização das medidas das propriedades dos combustíveis.

5.2.3.1 Densímetro de laboratório digital

O densímetro de Laboratório digital DDM 2911 da *Rudolph Research Analytical* foi utilizado para medir a massa específica das misturas OPP-OD e combustíveis puros. A técnica de medição deste densímetro é baseada no princípio do tubo U oscilante, com correção de viscosidade e oscilador de referência.

Nas aplicações em petróleo e na pesquisa de novos combustíveis, o densímetro digital da *Rudolph* permite realizar medidas em ambientes agressivos e pode ser calibrado usando padrões de petróleo. As medições para valores API, massa específica e gravidade específica estão de acordo com as normas: ASTM D1250, ASTM D4052, ASTM D5002, DIN 51757, ISO 12185, ASTM D4806, e ASTM D5931.

Uma fotografia do sistema é apresentada na Figura 35. O densímetro digital possui um sistema para detecção de bolhas que permite uma visão completa do tubo U com uma ampliação colorida de 2 a 10 vezes.

Figura 35 – Densímetro digital DDM 2911 da *Rudolph Research Analytical*



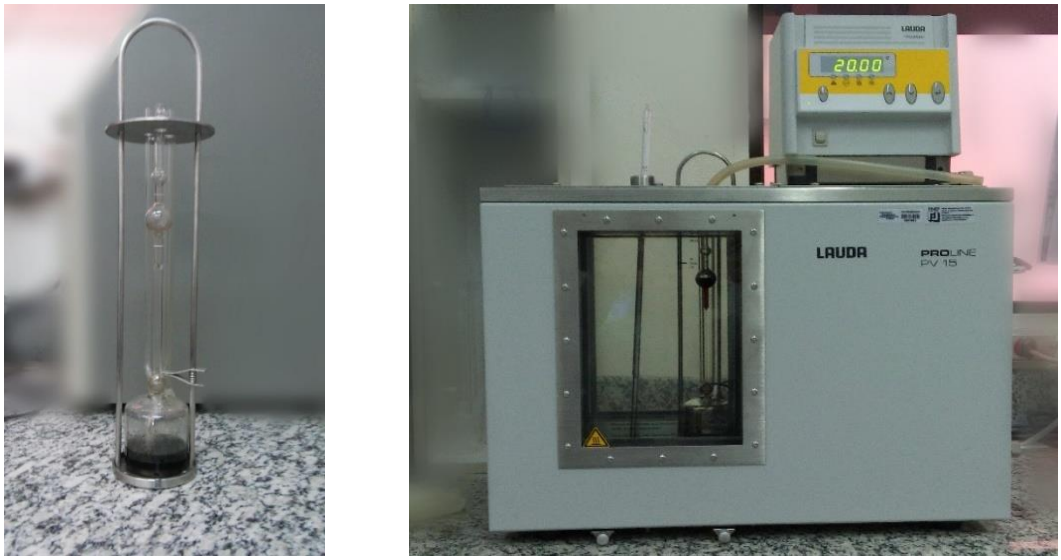
Fonte: Elaboração própria do autor.

O densímetro da *Rudolph* DDM 2911 permite realizar medidas de massa específica na faixa de 0 a 3 g/cm³, com uma exatidão de 5×10^{-5} g/cm³ a uma temperatura mínima de 0 °C e uma temperatura máxima de 95 °C, com uma precisão de 0,03 °C.

5.2.3.2 Viscosímetro capilar de Ubbelohde

A viscosidade cinemática dos combustíveis foi obtida utilizando um viscosímetro capilar de diluição de Ubbelohde. Para o controle da temperatura, o banho termostático da LAUDA serie PV 15 foi usado. Esse equipamento permite realizar medidas em temperaturas de até 230 °C. Uma fotografia do viscosímetro de Ubbelohde e do banho termostático é apresentada na Figura 36.

Figura 36 – (a) Viscosímetro de Ubbelohde e (b) termostato LAUDA serie PV 15



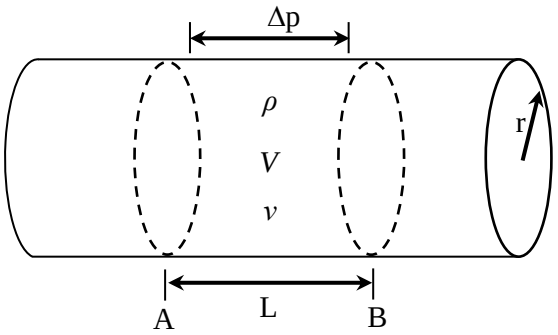
(a) (b)

Fonte: Elaboração própria do autor.

O princípio de funcionamento do viscosímetro capilar baseia-se na equação de Hagen-Poiseuille, a qual relaciona: propriedades geométricas do tubo capilar, características do fluxo, propriedades do fluido e tempo. Essa relação é apresentada na equação (62).

$$\nu = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot V \cdot L \cdot \rho} \qquad (62)$$

Sendo:



ν : viscosidade cinemática

r : raio do capilar

Δp : queda de pressão entre A e B

V : volume entre A e B

L : comprimento entre A e B

ρ : massa específica do fluido

t : tempo utilizado pelo volume V para atravessar entre A e B.

Se a geometria do capilar é conhecida e a queda de pressão, em distintos testes, é semelhante, a equação (62) é simplificada, conforme equação (63).

$$\nu = c \cdot t \tag{63}$$

O termo c é uma constante característica do tubo capilar. Na Tabela 22 apresenta-se alguns valores da constante característica c para tubos capilares de diluição de Ubbelohde.

Tabela 22 – Constantes do viscosímetro capilar de diluição de Ubbelohde

Tipo	c [mm²/s]	Faixa de viscosidade (mm²/s)	Tempo [s]
0a	0,005	0,3 – 2	600 – 400
0c	0,003	0,5 – 3	166,67 – 1000
I	0,01	0,7 – 7	70 – 700
Ic	0,03	2 – 20	66,67 – 666,67
II	0,1	6 – 60	60 – 600

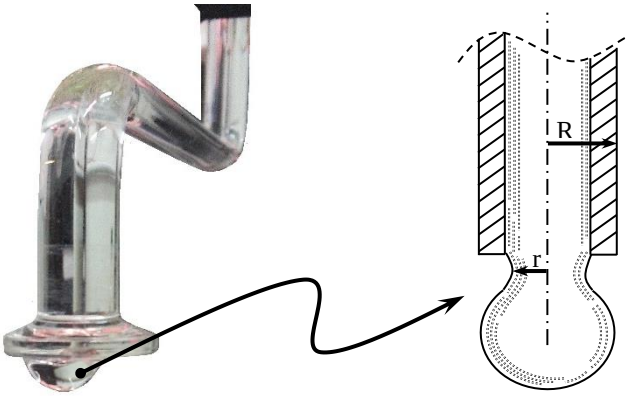
Fonte: Manual da Lauda.

5.2.3.3 Estalagmômetro de Traubé

Para realizar as medidas de tensão superficial foi utilizado um estalagmômetro de Traubé de 5 ml, adquirido da ALQUILABOR. O estalagmômetro de Traubé determina a relação entre os valores da tensão superficial da substância de interesse e outra escolhida como padrão (geralmente água). Esse dispositivo tem como objetivo provocar a formação de gotas na sua

extremidade vertical de saída, conforme Figura 37, sendo que, o peso da gota no instante que deixa o capilar, depende do raio do tubo e da tensão superficial do líquido.

Figura 37 – Formação de gotas no estalagmômetro de Traubé



Fonte: Elaboração própria do autor.

O princípio de medição do estalagmômetro baseia-se na lei de Tate, a qual estabelece uma relação entre o peso da gota que se separa da amostra líquida e a força de tensão que a segura. Essa relação é expressa na equação (64).

$$2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma = m \cdot g \tag{64}$$

sendo r o raio de estrangulamento da gota antes do desprendimento, m a massa da gota, g a aceleração da gravidade e γ a tensão superficial do líquido. O valor de r é difícil de determinar, mas é suposto que é proporcional ao raio R do tubo capilar, ou seja, $r = kR$. Sob essa consideração, a equação (64) pode ser reescrita para a tensão superficial do liquido, conforme equação (65).

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot R} = \beta \cdot m \tag{65}$$

Sendo β uma constante determinada das características geométricas do estalagmômetro. Para determinar o valor de β, a massa de 10, 15, 20 e 25 gotas de água foram pesadas. A partir da massa total das 10, 15, 20 e 25 gotas, o valor médio de massa para uma única gota foi calculada para cada conjunto de gotas. Utilizou-se como fluido de teste a água, pois seu valor de tensão superficial é conhecido. Sendo a temperatura de 296,15 K, a tensão superficial da

água foi de 72,28 mN/m (VARGAFTIC, 1983). Posteriormente, os valores médios de massa e tensão superficial foram substituídos na equação (65) para calcular β. Um total de 35 valores de β foram calculados, cuja média foi 542 $mN.m^{-1}.g^{-1}$ e desvio padrão de 14,27 $mN.m^{-1}.g^{-1}$. Para determinar o erro sistemático do instrumento, 25 medidas da tensão superficial do álcool etílico (etanol 99,8%) foram realizadas com diferentes números de gotas pesadas. O erro sistemático do estalagmômetro de Traubé foi de 7,37 mN/m.

5.2.3.4 Bomba Calorimétrica IKA C1

A bomba calorimétrica IKA C1 foi utilizada para medir o PCS dos combustíveis de estudo. O modelo IKA C1 possui um alto grau de automatização em comparação a outros modelos, como o IKA C200. O calorímetro IKA C1 incorpora uma jaqueta estática e uma câmara de combustão leve e facilmente inserível. O enchimento de água e oxigênio é automático. Nesse sistema é possível escolher entre duas temperaturas de trabalho, 22 e 30 ^{o}C. Na Figura 38 apresenta-se a fotografia do sistema IKA C1 utilizado nos testes.

Figura 38 – Sistema IKA C1



Fonte: Elaboração própria do autor.

Dado que o sistema precisa do valor da massa da amostra de análise para determinar seu poder calorifico, a balança analítica da marca QUIMIS foi utilizada, cuja resolução foi de 1×10^{-4} g. Uma fotografia da balança utilizada é apresentada na Figura 39.

Figura 39 – Balança analítica da QUIMIS



Fonte: Elaboração própria do autor.

Para realizar uma medida de PCS, a massa medida da amostra é inserida no sistema IKA C1. Em seguida, um fio de algodão para dar ignição é colocado no cadinho que tem a amostra. Posteriormente, a jaqueta é colocada e o sistema é fechado, isolando a amostra do meio circundante. Depois, a jaqueta é pressurizada injetando oxigênio a uma pressão de 40 bar (valor máximo do sistema). O enchimento do oxigênio no vaso de pressão é automático. O sistema IKA C1 requer do suprimento de água, cuja temperatura é ajustada segundo a temperatura de trabalho escolhida (22 ou 30 ^{o}C). Para o modo de trabalho isoperibólico a 22 ^{o}C, a temperatura da água deve estar entre 18 e 21 ^{o}C. O controle da temperatura é realizado por meio de um termostato/refrigerador convencional IKA KV600, Figura 40.

Figura 40 – Termostato IKA KV 600



Fonte: Elaboração própria do autor.

Finalizadas as etapas anteriores, o sistema inicia a medição do poder calorífico superior da amostra, e até a finalização do processo, leva-se um tempo de aproximadamente 12 minutos.

5.2.4 Avaliação da qualidade do spray

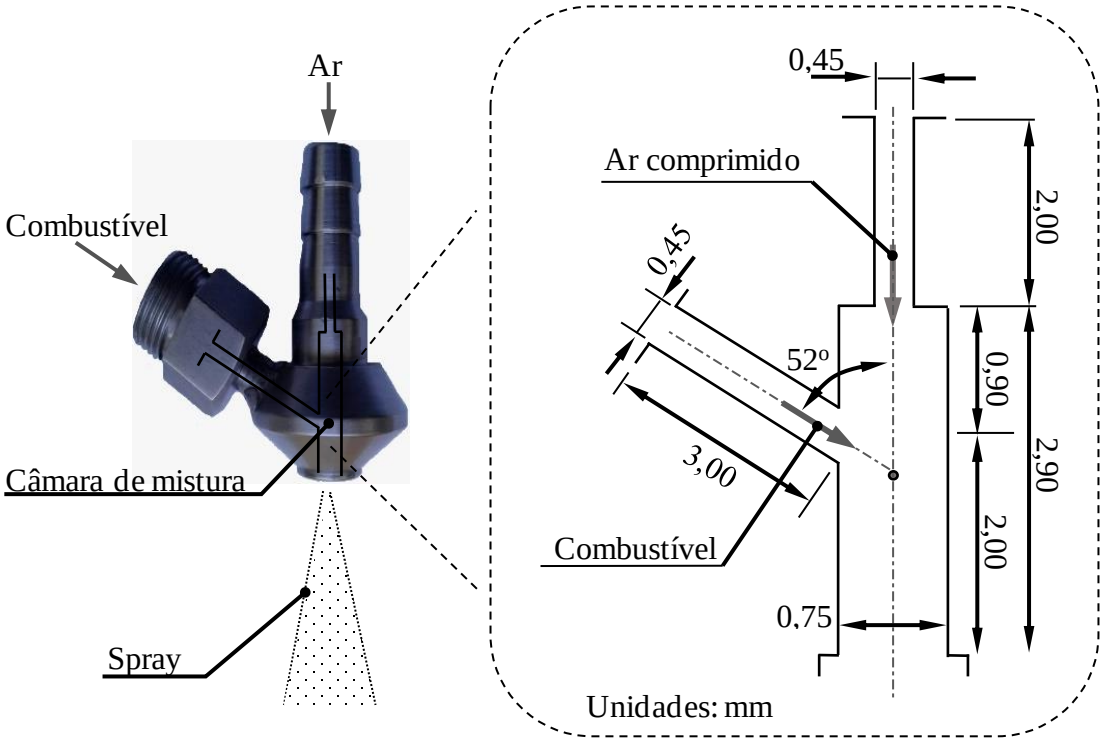
A avaliação da qualidade do spray de OPP foi baseada no cálculo de duas características:

- Diâmetro médio de massa (DMM)
- Distribuição de tamanho de gotas

Os mesmos cálculos foram aplicados para um spray de óleo diesel, cujos resultados foram utilizados como valores de referência.

O primeiro passo foi determinar as características do dispositivo de atomização, pois além das propriedades dos líquidos atomizados, as condições de operação e a geometria do atomizador influenciam nas características dos sprays gerados. Para este trabalho, um atomizador de duplo fluido tipo Y-*jet* foi dimensionado, seguindo a metodologia descrita por Mullinger e Chigier (1974). A potência térmica escolhida para o atomizador foi 50 kW. O projeto e uma fotografia do atomizador são apresentados na Figura 41.

Figura 41 – Projeto e atomizador Y-*jet* de 50 kW



Fonte: Elaboração própria do autor.

O funcionamento do atomizador de duplo fluido depende das pressões de injeção do fluido atomizador (ar) e do fluido atomizado (combustível líquido). No entanto, a razão entre as vazões mássicas de ambos os fluidos é utilizada como parâmetro de operação, pois envolve a pressão de injeção de cada fluido. Essa razão de vazões ar-liquido é definida na equação (66),

$$RAL = \frac{\dot{m}_a}{\dot{m}_l} \tag{66}$$

sendo $\dot{m}_a$ e $\dot{m}_l$ a vazão mássica do ar e do combustível líquido, respectivamente. Segundo Mullinger e Chigier (1974), diâmetros médios de Sauter e de massa, estáveis, em uma ampla faixa de operação, podem ser alcançados para RAL*s* acima de 0,05. Por conseguinte, este trabalho focou seus cálculos em faixas de RAL entre 0,02 e 0,15.

5.2.4.1 Diâmetro médio de massa

O diâmetro médio de massa (*DMM* ou Dv[50]) foi estimado por meio da equação de Wigg *et al*. (1964), conforme equação (67),

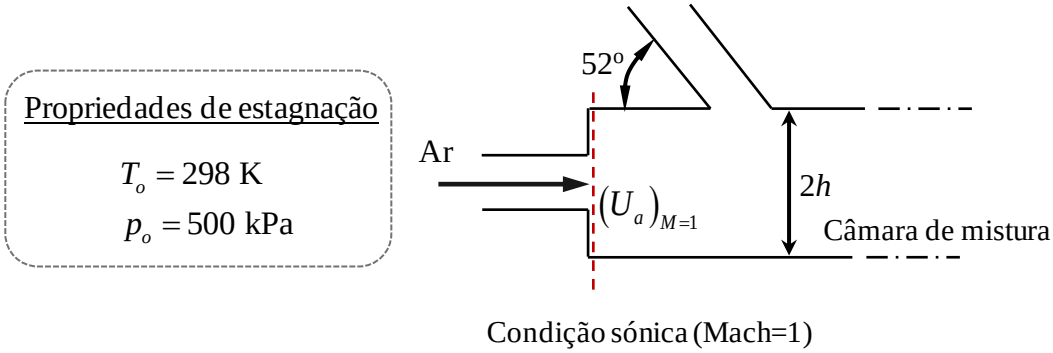
$$DMM = \frac{200 \cdot \nu_f^{\,0,5} \cdot \left(\dot{Q}_t / PCI\right)^{0,1} \cdot \left(1 + 1/RAL\right)^{0,5} \cdot h^{0,1} \cdot \tau_f^{\,0,2}}{\rho_a^{\,0,3} \cdot U_a} \tag{67}$$

A equação (67) envolve as propriedades do combustível atomizado e do agente atomizador (ar). Essas propriedades são a viscosidade cinemática (ν_f), a tensão superficial (τ_f), o poder calorífico inferior (PCI) do combustível, e a massa especifica do ar (ρ_a). Adicionalmente, a equação (67) leva em consideração as características do atomizador de duplo fluido, geométricas e operacionais, isto é, raio da câmara de mistura do atomizador (h), potência térmica do atomizador ($\dot{Q}_t$), razão mássica ar-combustível (RAL) e velocidade do ar (U_a) na entrada da câmara de mistura do atomizador.

Segundo Mullinger e Chigier (1974), U_a pode ser normalmente assumida como a velocidade crítica do fluido atomizador, e ρ_a a densidade do fluido de atomização fornecido. Por conseguinte, o cálculo de U_a pode ser realizado assumindo o ar como um gás ideal com escoamento unidimensional e isentrópico, com uma razão de calores específicos constante (κ)

e igual a 1,4. A Figura 42 apresenta as condições assumidas para o cálculo de U_a na entrada da câmara de mistura do atomizador Y-*jet*.

Figura 42 – Velocidade de entrada do ar na entrada da câmara de mistura



Fonte: Elaboração própria do autor.

Da teoria de fluxo compressível e as condições assumidas para o fluxo de ar (Figura 42), a velocidade do ar na entrada da câmara de mistura pode ser calculada por meio da equação (68),

$$(U_a)_{M=1} = \sqrt{\frac{2\kappa \cdot T_o \cdot R}{\kappa + 1}} \tag{68}$$

Finalmente, o *DMM* para os sprays de OPP e OD foi calculado para uma faixa de operação do parâmetro *RAL* de 0,02 a 0,15.

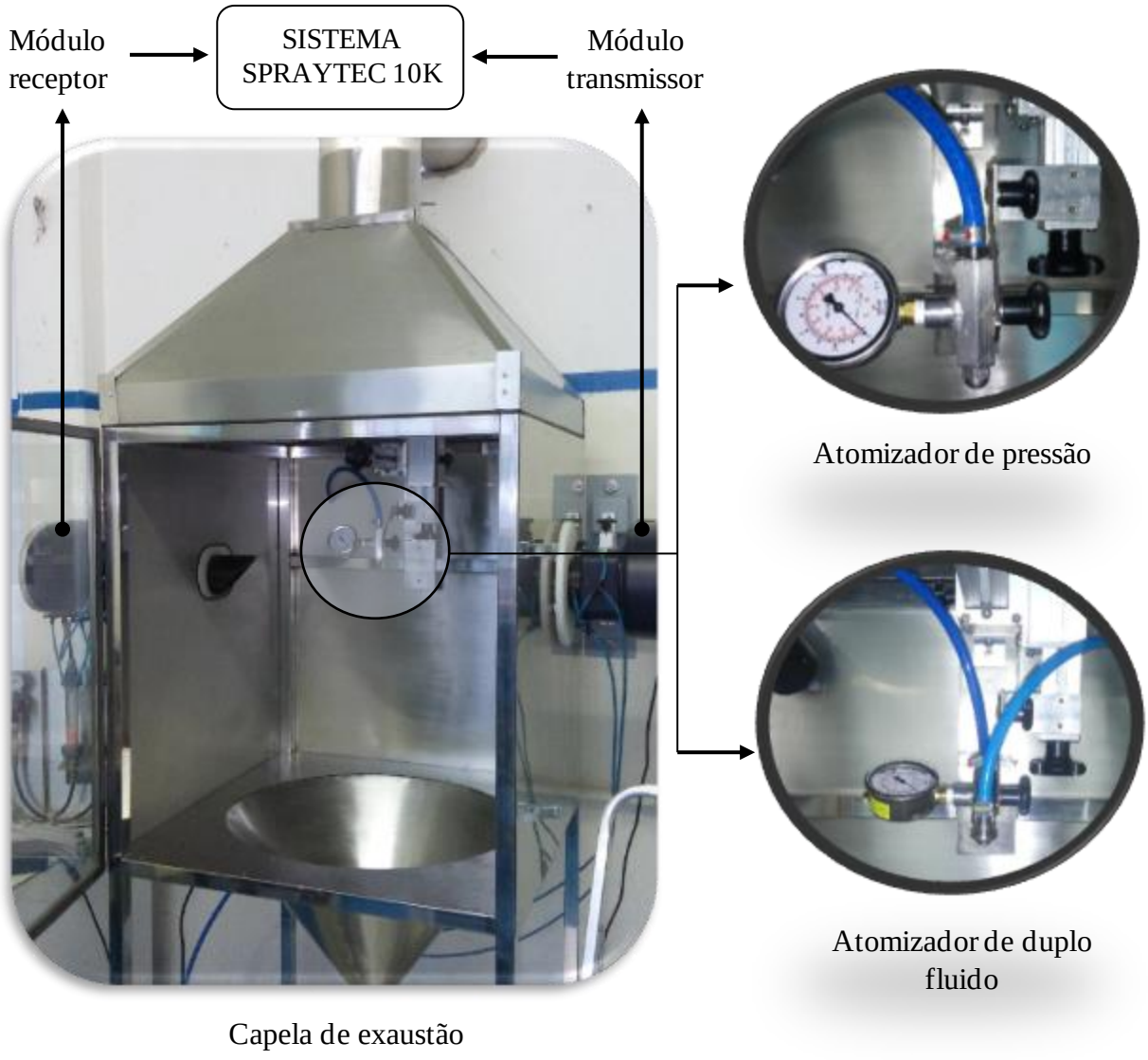
5.2.4.2 Distribuição de tamanho de gotas

A base para o estudo da distribuição do tamanho de gotas do spray de OPP foi baseada nas quatro equações de distribuição descritas no capítulo 4, especificamente, Rosin-Ramler, Nukiyama-Tanasawa, Log-Normal e Limite-Superior. No entanto, uma das quatro equações foi escolhida, a partir de uma análise prévia com um spray de água. A escolha da equação de distribuição foi determinada, comparando-se a eficiência de ajuste de cada uma delas e os dados disponíveis para análise.

A. Eficiência de ajuste das equações de distribuição

Embora, cada equação permita recuperar informação do histórico de distribuição, existem algumas diferenças na qualidade de ajuste de cada uma delas. Por conseguinte, uma avaliação da qualidade de reprodução de dados experimentais de distribuição de tamanho de gotas foi realizada com cada uma das equações. Esses testes foram feitos com um spray de água, sendo os ensaios realizados no Laboratório de Combustão Propulsão e Energia do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Uma fotografia da bancada de atomização, acompanhada do sistema Spraytec 10K da Malvern, é apresentada na Figura 43.

Figura 43 - Bancada de caracterização de sprays e sistema Spraytec 10 K

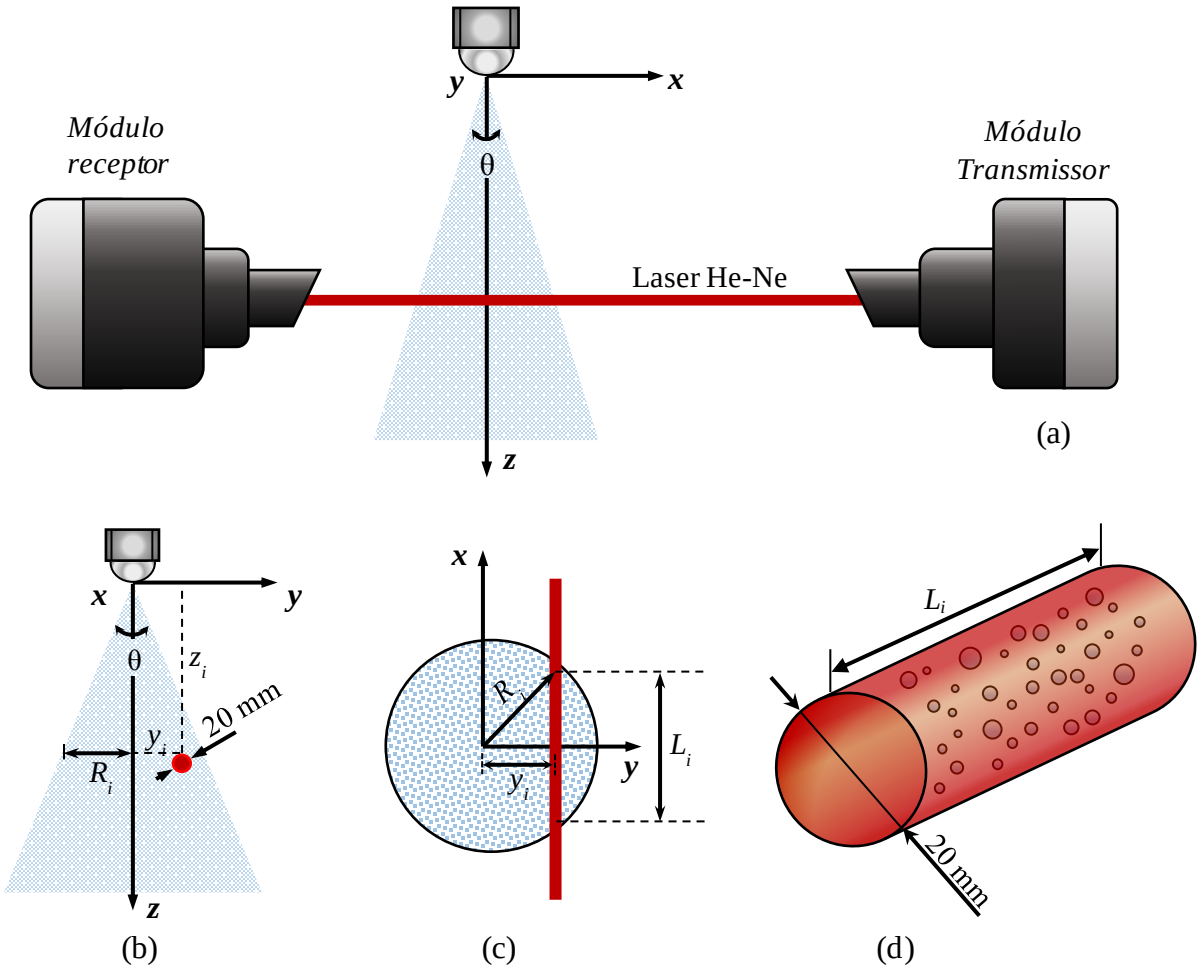


Fonte: Elaboração própria do autor.

A bancada mostrada na Figura 43 está associada ao projeto FAPESP nº 10274/2016, sendo esta construída e montada especificamente para realizar testes de atomização e caracterização de sprays. A bancada foi construída em aço inox, possuindo um sistema de exaustão consistente em um ventilador axial de 150 mm de hélice, motor blindado de 55 W e vazão de ar de 570 m³/h. Além disso, a capela possui um sistema tridimensional para o controle da posição do atomizador.

O sistema Spraytec 10K da Malvern permite medir distribuição e frequência do tamanho de gotas de sprays com uma taxa de amostragem de até 10 kHz. Utiliza a teoria de Mie e de Fraunhofer, dependendo das características do liquido pulverizado. O sistema possui um laser He-Ne de comprimento de onda de feixe de 632,8 nm. A lente de 300 mm que utiliza permite medir tamanho de gotas na faixa de 0,1 a 900 µm. O laser do sistema individualiza uma região de medição no spray, conforme se descreve na Figura 44.

Figura 44 – Região de medição da distribuição e frequência do tamanho de gotas do spray

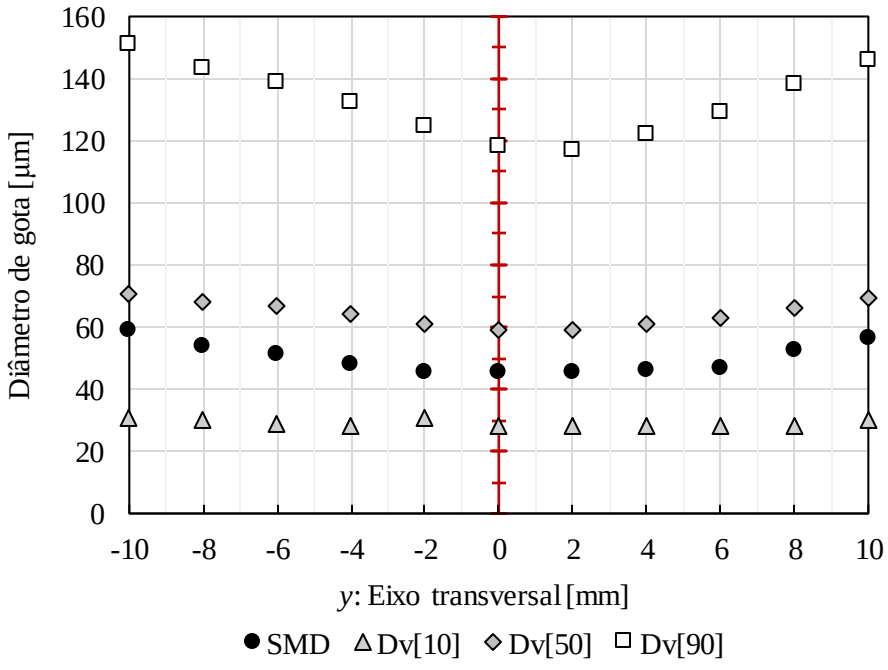


Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 44a mostra como o laser He-Ne de 20 mm de diâmetro atravessa o spray. A coordenada z_i, Figura 44b, corresponde à distância entre a saída do spray e o laser. Na Figura 44c observa-se o padrão de atomização do spray, que corresponde ao tipo de cone sólido. A Figura 44c, adicionalmente, permite perceber que o laser não necessariamente atravessa o centro do spray, isto é, pode se deslocar no eixo *y*, conseguindo realizar uma varredura de toda uma seção transversal do spray. Já na Figura 44d, verifica-se o volume de controle definido pelo laser He-Ne, cujo interior está formado pelas gotículas do spray e ar. O volume de controle possui um comprimento L_i que depende do ângulo do spray e das coordenadas (y_i, z_i). O valor de L_i é inserido no sistema Spraytec 10K para melhorar a precisão da medida.

Os testes com água foram realizados com um atomizador de pressão de 0,365 mm de diâmetro de saída e um padrão de spray de cone sólido de 45º de abertura. Um total de 11 testes foram realizados a uma distância de 50 mm a jusante do atomizador e pressão de injeção de 5 kgf/cm². A taxa de amostragem e o tempo de medição, em cada teste, foram de 1 Hz e 30 s, respectivamente. Os resultados fornecidos pelo sistema Spraytec 10K são apresentados na Figura 45.

Figura 45 – Diâmetros representativos Dv[10], Dv[50], Dv[90] e SMD para uma distância a jusante do bico injetor de z = 50 mm e pressão de injeção de 5 kgf/cm²



Fonte: Elaboração própria do autor.

Os diâmetros apresentados na Figura 45 foram o diâmetro médio de Sauter (SMD) e os diâmetros Dv[10], Dv[50] e Dv[90], respectivamente. O diâmetro Dv[x] representa o diâmetro de gota não superado pelo x% do volume do spray. Cada um dos diâmetros apresentados na Figura 45 corresponde à média de 30 medidas feitas pelo sistema Spraytec 10K em cada teste. Além dos diâmetros representativos, o sistema Spraytec proporciona informação da frequência acumulada e as frequências volumétricas da distribuição de tamanhos de gotículas. Dados da medida número 30, para o teste $z = 50$ e $y = 8$ da Figura 45, são apresentados na Tabela 23, com o intuito de mostrar a informação típica fornecida pelo sistema Spraytec 10K.

Tabela 23. Dados fornecidos pelo sistema Spraytec 10K para o teste $z = 50$ e $y = 8$

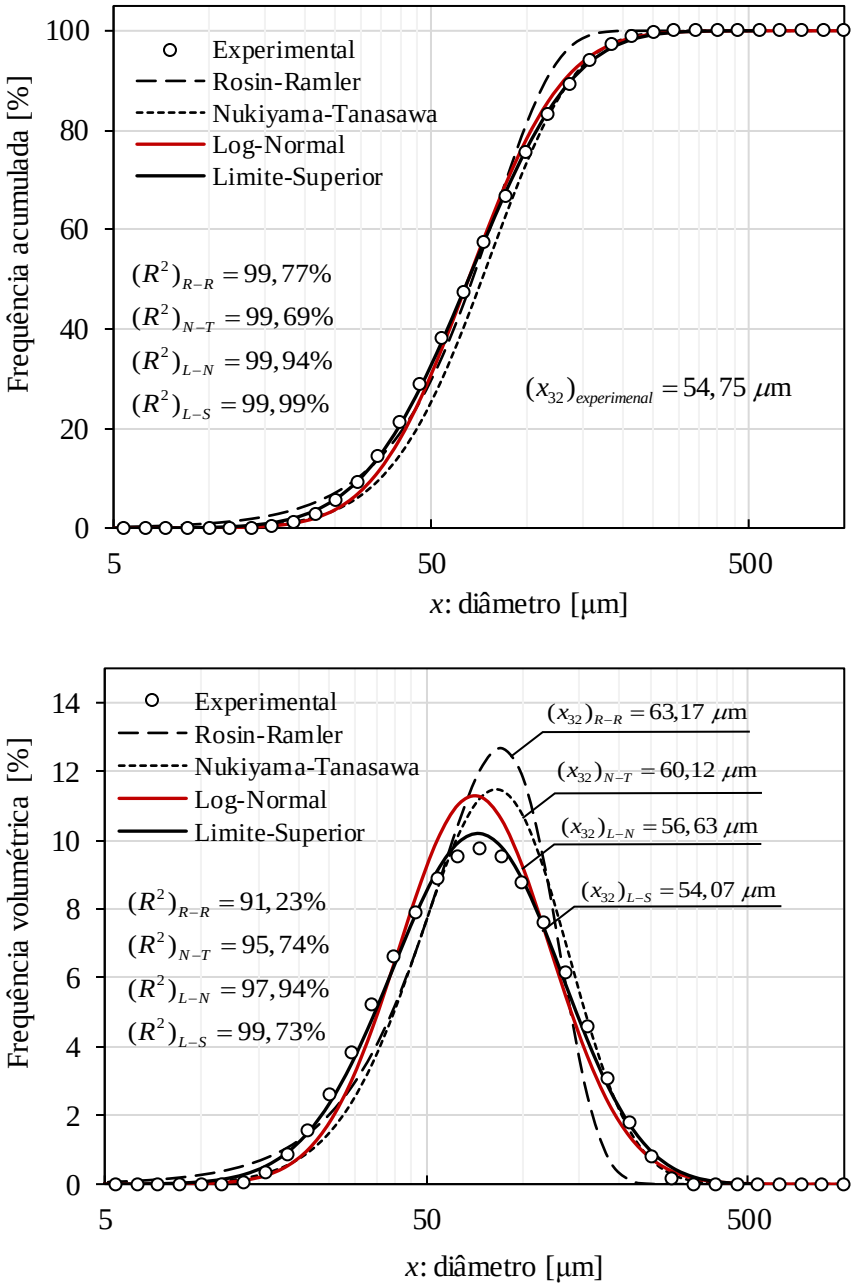
Tamanho de gota [µm]	**Frequência volumétrica: %V**	**Frequência acumulada: %V<**
13,59360	0,0897669	0,089767
15,84900	0,360516	0,450283
18,47850	0,848486	1,29877
21,54440	1,59498	2,89375
25,11890	2,60771	5,50145
29,28650	3,84808	9,34954
34,14560	5,22886	14,5784
39,81080	6,62578	21,2042
46,41600	7,899	29,1032
54,11710	8,91682	38,02
63,09590	9,57178	47,5918
73,56440	9,78719	57,379
85,76980	9,52143	66,9004
100,00000	8,77951	75,6799
116,59200	7,62534	83,3052
135,93600	6,18122	89,4865
158,49000	4,61119	94,0976
184,78500	3,09552	97,1932
215,44400	1,79539	98,9885
251,18900	0,817194	99,8057
292,86500	0,194258	100
Diâmetros representativos [µm]		
Dv[10]	29,92	
Dv[50]	65,53	
Dv[90]	138,01	
SMD (x_{32})	54,75	

Fonte: Elaboração própria do autor.

A partir dos dados da Tabela 23, os parâmetros de distribuição para as equações de Rosin-Ramler, Nukiyama-Tansawa, Log-Normal e Limite-Superior foram estimados para

posteriormente avaliar a eficiência de reprodução de dados experimentais. As equações de distribuição obtidas são apresentadas na Figura 46, juntamente com os dados experimentais da Tabela 23. No Apêndice III são apresentados os parâmetros de distribuição para cada equação utilizada.

Figura 46 - Eficiência de ajuste de dados experimentais: (a) função de distribuição acumulada de volume e (b) distribuição de frequência volumétrica



Fonte: Elaboração própria do autor.

O coeficiente de determinação R^2 foi utilizado para avaliar a eficiência de ajuste de cada equação de distribuição. Os melhores resultados foram obtidos com a equação Limite-Superior e Log-Normal, mas um bom ajuste não implica que uma equação seja correta, apenas pode se dizer que esta ajusta melhor que as outras. Adicionalmente, o diâmetro médio de Sauter foi calculado para cada equação de distribuição a partir das equações (35), (40), (46) e (50). Novamente, as equações de distribuição Limite-Superior e Log-Normal forneceram as melhores aproximações do diâmetro médio de Sauter, com desvios de 1,24 e 3,43%, respectivamente.

B. Dados experimentais de diâmetros representativos de spray de OPP

Para determinar a distribuição do tamanho de gotas do spray de OPP foram coletados dados experimentais da tese de Chumpitaz (2016). Nesse trabalho, testes de atomização de OPP e misturas com óleo diesel (OD) foram realizados, utilizando um atomizador Y-*jet* de 35 kW de potência térmica. O autor atomizou uma amostra de OPP proveniente do mesmo lote que o OPP caracterizado neste trabalho. Os dados coletados são apresentados nas Tabelas 24 a 27.

Tabela 24 – Condições de operação e tamanho de gotas do spray de OPP

$\dot{m}_l$ [g/s]	$\dot{m}_a$ [g/s]	*RAL*	x_{32} [µm]	*Dv*[50] [µm]
2,63	0,13	0,050	40,51	55,27
1,75	0,13	0,075	33,30	67,42
1,32	0,13	0,100	29,00	56,16
1,05	0,13	0,125	28,16	56,22
0,88	0,13	0,150	24,25	48,85

Fonte: Adaptado de Chumpitaz (2016).

Tabela 25 – Condições de operação e tamanho de gotas do spray da mistura OPP-OD (2%OPP)

$\dot{m}_l$ [g/s]	$\dot{m}_a$ [g/s]	*RAL*	x_{32} [µm]	*Dv*[50] [µm]
2,26	0,13	0,060	32,85	44,65
1,73	0,13	0,080	41,64	65,21
1,28	0,13	0,100	34,79	51,77
1,05	0,13	0,125	33,80	49,07
0,90	0,13	0,150	31,94	45,76
0,37	0,13	0,350	23,87	31,25

Fonte: Adaptado de Chumpitaz (2016).

Tabela 26 – Condições de operação e tamanho de gotas do spray da mistura OPP-OD (5%OPP)

$\dot{m}_l$ [g/s]	$\dot{m}_a$ [g/s]	*RAL*	x_{32} [μm]	*Dv*[50] [μm]
2,26	0,13	0,060	32,12	43,46
1,73	0,13	0,080	32,20	57,82
1,28	0,13	0,100	31,60	57,73
1,05	0,13	0,125	29,38	54,80
0,90	0,13	0,150	25,79	46,54
0,37	0,13	0,350	15,17	28,74

Fonte: Adaptado de Chumpitaz (2016).

Tabela 27 – Condições de operação e tamanho de gotas do spray da mistura OPP-OD (10%OPP)

$\dot{m}_l$ [g/s]	$\dot{m}_a$ [g/s]	*RAL*	x_{32} [μm]	*Dv*[50] [μm]
2,26	0,13	0,060	35,44	48,88
1,73	0,13	0,080	37,55	72,88
1,28	0,13	0,100	30,76	57,45
1,05	0,13	0,125	29,74	54,57
0,90	0,13	0,150	24,14	44,19
0,37	0,13	0,350	14,09	26,56

Fonte: Adaptado de Chumpitaz (2016).

Os dados apresentados nas Tabelas 24 a 27 evidenciam que maiores valores da razão mássica ar-combustível ($RAL = \dot{m}_a / \dot{m}_l$), menores valores do diâmetro médio de Sauter (x_{32}) e do diâmetro médio de massa serão obtidos ($Dv[50]$), conforme declarado por Mullinger e Chigier (1974). No entanto, apresentar os dados unicamente por meio dos diâmetros representativos x_{32} e $Dv[50]$ oculta informação essencial do spray, pois impede perceber a uniformidade e a faixa de tamanho do sistema de gotículas. Para esclarecer essa informação, o parâmetro de uniformidade δ da equação de Log-Normal foi utilizado, por conseguinte, a equação (46) foi reescrita em termo do parâmetro δ, conforme equação (69).

$$\delta = \left[-\frac{0,25}{\ln\left(x_{32} / Dv[50] \right)} \right]^{1/2} \tag{69}$$

Assim, os dados das Tabelas 24 a 27 forneceram os valores de x_{32} e $Dv[50]$ para calcular o valor de δ, cujos valores foram apresentados em função de *RAL*.

6 RESULTADOS

Os resultados são apresentados em duas seções principais, as quais envolvem o cumprimento dos objetivos principais deste trabalho:

- Determinar a viabilidade de produção de óleo pirolítico de pneu no Brasil e estudar o spray de óleo pirolítico de pneu.

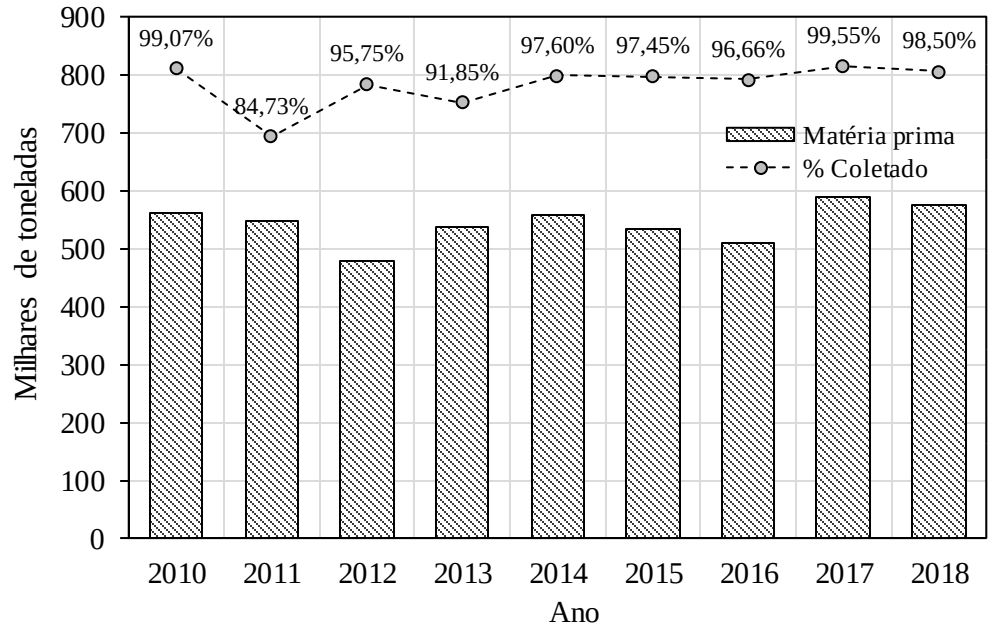
6.1 RESULTADOS DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEU NO BRASIL

O estudo de viabilidade de produção de OPP de pneus no Brasil foi focado na avaliação quantitativa da produção potencial de OPP, a partir da matéria prima disponível (pneus inservíveis) e a autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus.

6.1.1 Massa de pneus inservíveis disponíveis e volume potencial de óleo pirolítico no Brasil

A quantidade de matéria prima disponível por ano no Brasil foi calculada substituindo os valores das Figuras 6 e 7 na equação (51). Os resultados são apresentados na Figura 47.

Figura 47 – Matéria prima disponível por ano e porcentagem de pneus coletados

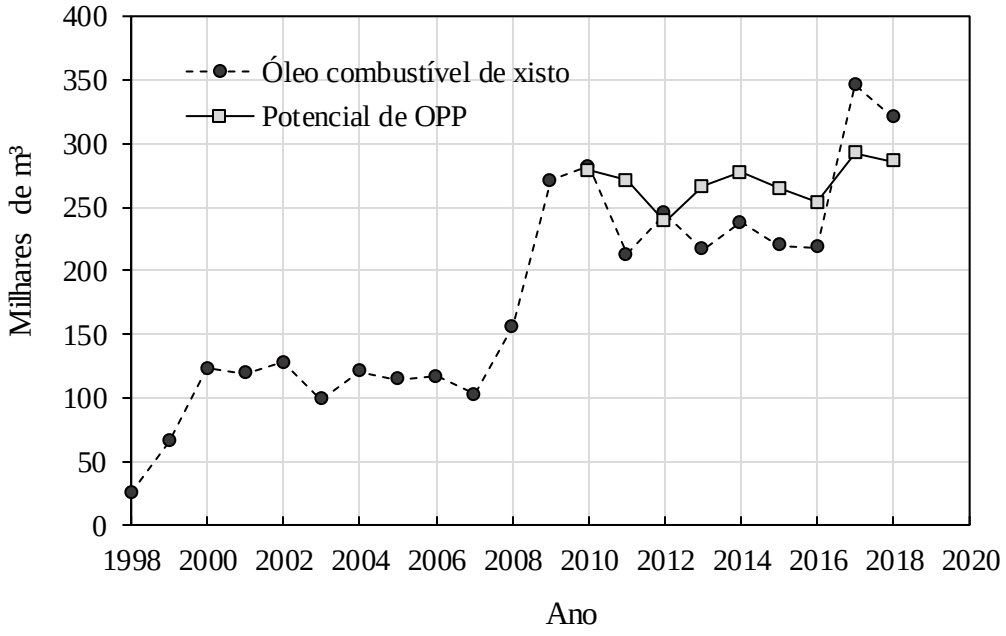


Fonte: Elaboração própria do autor e IBAMA (2019).

Além da matéria prima disponível no Brasil, a qual oscila entre 480 mil e 588 mil toneladas por ano, a Figura 47 apresenta a porcentagem mássica coletada a cada ano. Essas porcentagens de coleta indicam que o Brasil recupera mais de 80% em massa dos pneus que comercializa anualmente. Esse fato evidencia o compromisso dos fabricantes e importadores de pneus com o meio ambiente e a efetividade da legislação atual aplicada (resolução CONAMA nº 416/2009). Contudo, existe uma quantidade de pneus não coletada, que desde 2010 a 2018 atingiram quase 210 mil toneladas, e cujo destino é desconhecido e foram dispostos como passivos ambientais em território brasileiro.

Uma vez estimada a matéria prima disponível por ano no Brasil, o volume potencial de OPP foi calculado por meio da equação (52), sendo assumido um rendimento mássico de OPP na pirólise do pneu de 45% (vide Figura 18) e uma massa específica do óleo produzido de 921,20 kg/m³ (AKKOUCHE *et al.*, 2017; VIHAR *et al.*, 2017; UMEKI *et al.*, 2016; SHARMA e MURUGAN, 2015; SIVA *et al.*, 2014; LOPEZ *et al.*, 2011; ISLAM *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2004; WILLIAMS *et al.*, 1998). Os resultados obtidos são exibidos na Figura 48, acrescentados aos dados de produção de óleo combustível (OC) de xisto no Brasil apresentados na Figura 30.

Figura 48 – Volume potencial de OPP e OC de xisto produzido no Brasil

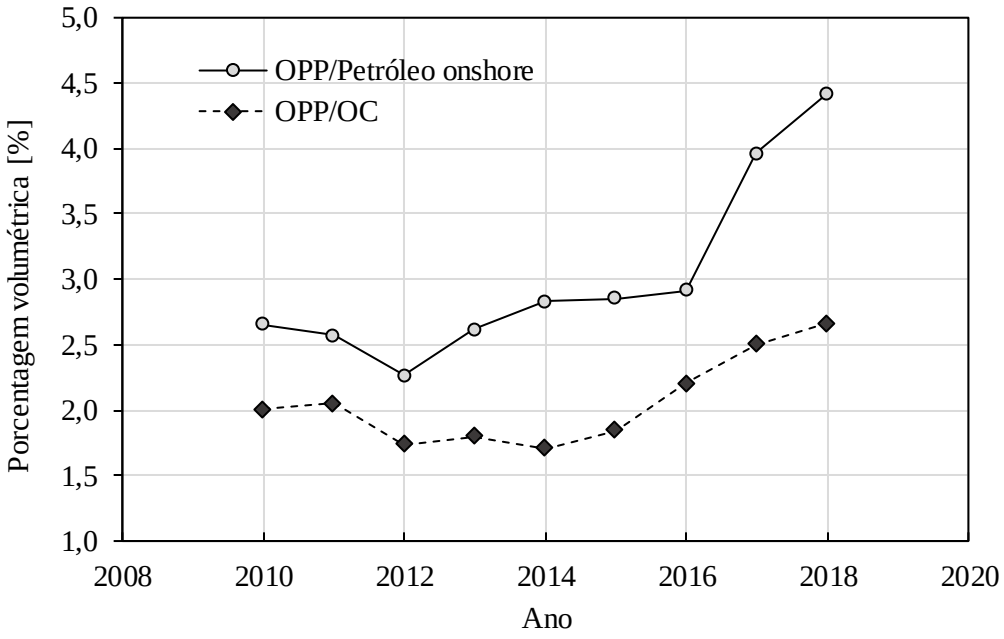


Fonte: Elaboração própria do autor e ANP (1998-2019).

A Figura 48 evidencia a importância quantitativa do OPP, pois volumes comparáveis com o óleo combustível de xisto poderiam ser produzidos no Brasil. O potencial de produção de OPP está na faixa de 240 a 290 mil m³ por ano. Enquanto, o volume de OC de xisto que foi

produzido anualmente no Brasil entre 2010 e 2018 variou entre 213 mil e 346 mil m³. Outra comparação quantitativa foi feita para avaliar a significância do potencial de OPP no Brasil. Devido às similaridades de aplicação do OPP com o óleo combustível (fonte de energia térmica) e petróleo (fonte de matérias primas), os dados da Figura 29 foram comparados com o volume potencial de OPP no Brasil. Esses resultados são apresentados na Figura 49, que representa o porcentual do volume de OPP em relação aos outros combustíveis.

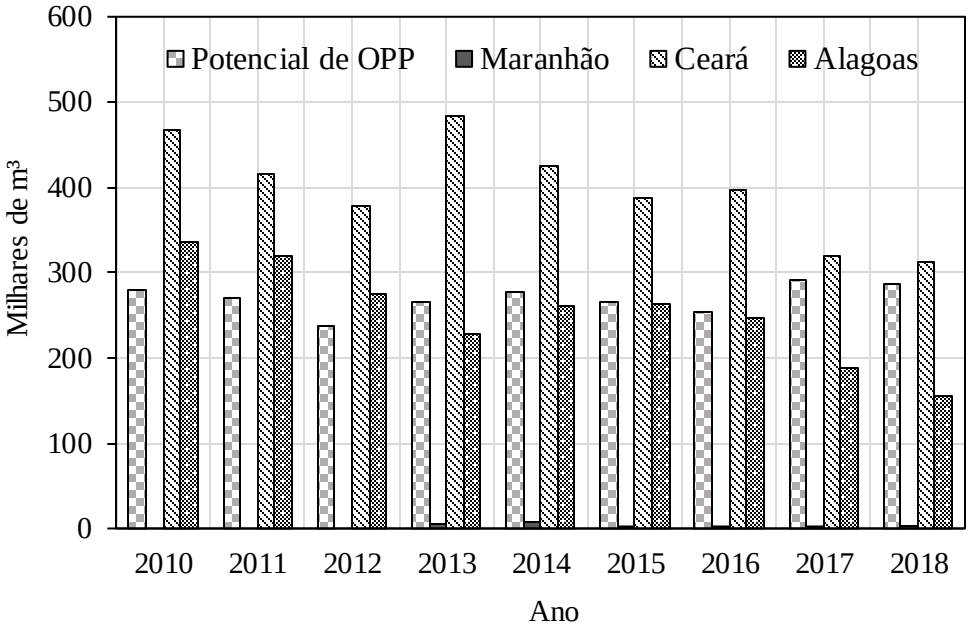
Figura 49 – Representação porcentual do volume potencial de OPP em relação ao volume de OC produzido e do volume de extração de petróleo em terra (*onshore*) no Brasil



Fonte: Elaboração própria do autor e ANP (2019).

Da Figura 49 observa-se que o volume potencial de OPP representa em torno de 2% do total de óleo combustível produzido no Brasil, e aumenta a valores acima de 2,2% em relação ao volume de petróleo extraído em terra. A tendência é crescente, pois a produção de OC e a extração de petróleo em terra têm diminuído desde 2016 (vide Figura 29), o que evidencia a natureza finita desses recursos. Apesar dos dados da Figura 49 não ultrapassarem os 4,5%, essas quantidades são significantes, pois competem com a produção de óleo combustível de xisto, produzido atualmente, e com a extração de petróleo anual de alguns dos 11 estados de maior extração no Brasil, como o Maranhão, Ceará e Alagoas. Dados de extração de petróleo no Maranhão, Ceará e Alagoas foram coletados do anuário da ANP (2019) e apresentados na Figura 50, juntamente com os dados estimados do volume potencial de OPP no Brasil.

Figura 50 – Volume potencial de OPP e volume de extração de petróleo no Maranhão, Ceará e Alagoas



Fonte: Elaboração própria do autor e ANP (2019).

Os dados da Figura 50 exibem a importância quantitativa do potencial de produção de OPP no Brasil, o qual consegue se mostrar estável com o decorrer do tempo, em relação com a produção de petróleo nos estados de Maranhão, Ceará e Alagoas. O volume potencial de OPP de 2018 é comparável (Ceará) e em alguns casos superior (Maranhão e Alagoas), estando a extração desses três estados dentro dos 11 estados de maior extração de petróleo no Brasil. Apesar da produção de pneus depender quase em 50% dos derivados de petróleo, a pirólise como tecnologia de eliminação e recuperação, garante que pelo menos, parte do petróleo utilizado retorne a ser usado como combustível e aporte na conservação da relação reserva/produção de petróleo (vide Figura 3).

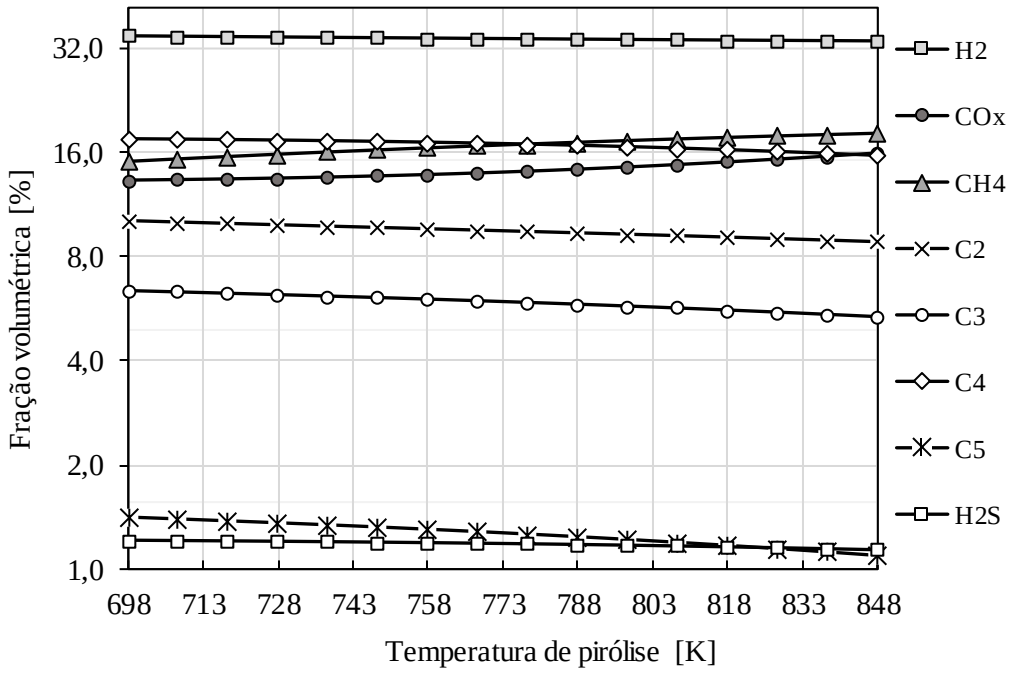
6.1.2 Resultados da demanda de energia e autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus

O cálculo da demanda energética do processo de pirólise exigiu o conhecimento da composição química do pneu e dos seus produtos de pirólise. A Tabela 20 mostrou os valores assumidos da composição elementar de cada um deles. No caso do OPP em fase vapor e do gás de pirólise de pneu (GPP), além da composição elementar, foi necessário determinar a concentração de cada um dos seus componentes. Para o OPP em fase vapor foram assumidos

os 187 componentes e os valores declarados por Alvarez *et al*. (2017), conforme mencionado anteriormente. No entanto, a composição do GPP foi calculada por meio do modelo de equilíbrio químico modificado descrito no capítulo 5.

Assim, a fração volumétrica (ou molar) de cada um dos 15 componentes gasosos assumidos no GPP foi estimada, a partir da composição elementar do GPP apresentada na Tabela 20 e equações (54) e (17). Os fatores empíricos k_j utilizados na equação (54) oscilaram entre -0,1 e 1. Os resultados foram arranjados em 8 grupos: H2 (H_2), CO_x (CO, CO_2), CH4 (CH_4), C2 (C_2H_4, C_2H_6), C3 (C_3H_6, C_3H_8), C4 (C_4H_6, C_4H_8, C_4H_{10}), C5 (C_5H_8, C_5H_{10}, C_5H_{12}) e H2S (H_2S). A fração volumétrica de cada grupo foi definida como a soma da fração volumétrica de cada um dos componentes que o compõem. A Figura 51 apresenta os valores calculados das frações volumétricas para cada um dos 8 grupos definidos, na faixa de temperatura de pirólise de 698 a 848 K.

Figura 51 – Composição volumétrica do GPP na faixa de temperatura de 698 a 848 K



Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 51 mostra que os valores estimados das frações volumétricas dos componentes do GPP estão dentro dos limites definidos pelos dados experimentais, coletados na faixa de temperatura de 698 a 848 K e apresentados na Tabela 13. Embora, os dados da Tabela 13 não exibissem uma tendência definida com a temperatura, o modelo de equilíbrio químico modificado mostra que, com o aumento da temperatura de pirólise, a concentração de

hidrocarbonetos leves, como o metano, é favorecida, enquanto a concentração de hidrocarbonetos de maior peso molecular (C4) diminui. De acordo com Lopez *et al*. (2017), a diminuição da concentração de hidrocarbonetos C4, com o aumento da temperatura de pirólise, está associada ao incremento das reações secundárias de craqueamento. Por outro lado, os óxidos de carbono (CO_x) no gás de pirólise têm origem nos componentes orgânicos oxigenados, como o ácido esteárico e óleos extensores (RODRIGUEZ *et al*., 2001; LARESGOITI *et al*., 2000; LOPEZ *et al*., 2011; LOPEZ *et al*., 2017; AYLON *et al*., 2008), sendo os óleos extensores (ou processo) os primeiros a se degradar na pirólise do pneu completando sua reação a uma temperatura em torno de 773 K (vide Figura 13). Outro componente importante e crucial no GPP é o sulfeto de hidrogênio (H_2S), proveniente da decomposição das ligações de enxofre na estrutura de borracha vulcanizada (LARESGOITI *et al*., 2000; AYLON *et al*., 2008). Os valores calculados para esse componente foram 1,21 e 1,14% a 698 e 848 K, respectivamente, cujo decréscimo está associado ao aumento de componentes leves no GPP, conforme declarado por Lopez *et al*. (2017).

Uma vez determinada a composição do pneu e dos seus produtos de pirólise realizou-se o cálculo da entalpia específica, em função da temperatura de pirólise, para cada um deles. As equações resultantes são resumidas na Tabela 28.

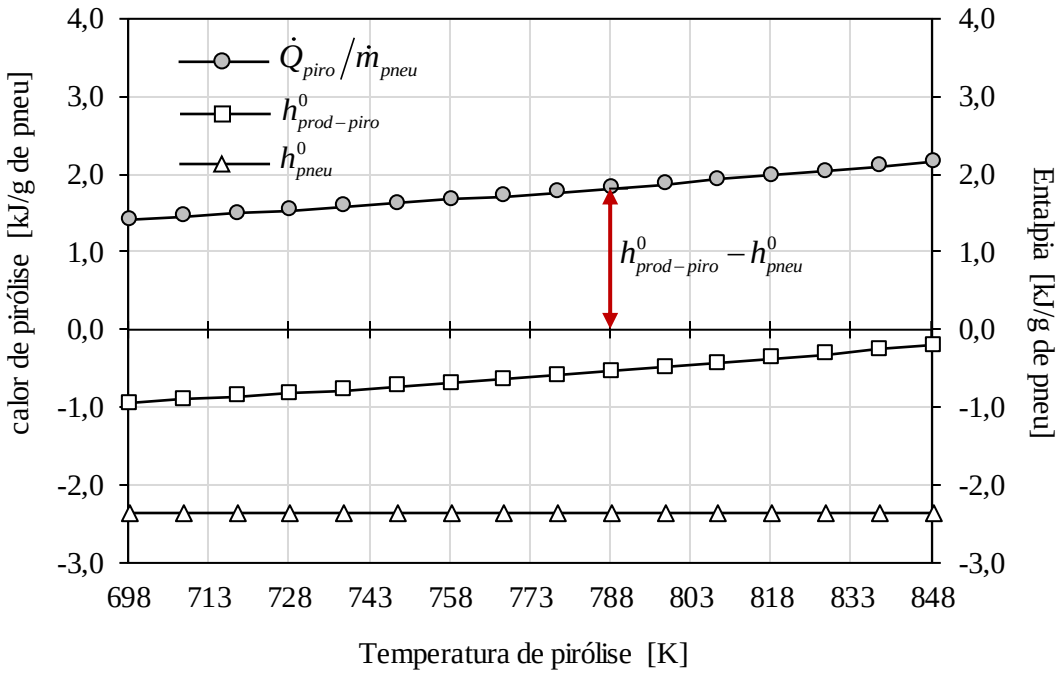
Tabela 28 – Entalpias específicas do pneu e dos seus produtos de pirólise

Material	**Entalpia específica, h^0 [J/g]**	**Temperatura, T [K]**
Pneu	$-2357,90$	698 - 848
NF	$-2985,34+38,56\times10^{-2}T+8,35\times10^{-4}T^2$	698 - 848
OPP (vapor)	$2611,09-12,78\cdot T+1,34\times10^{-2}\cdot T^2$	698 - 848
GPP	$494,33-7,49\cdot T+7,60\times10^{-3}\cdot T^2$	698 - 848

Fonte: Elaboração própria do autor.

Posteriormente, para calcular a demanda energética do processo de pirólise de pneu, os resultados da Tabela 28 foram substituídos na equação (55), juntamente com os valores assumidos do rendimento mássico de cada um dos produtos de pirólise (vide Tabela 20). Os resultados obtidos da equação (55) são apresentados na Figura 52, acompanhados da entalpia do pneu (h^0_{pneu}) e dos produtos de pirólise ($h^0_{prod-piro}$).

Figura 52 – Demanda de energia do processo de pirólise de pneus e entalpias específicas do pneu e dos produtos de pirólise

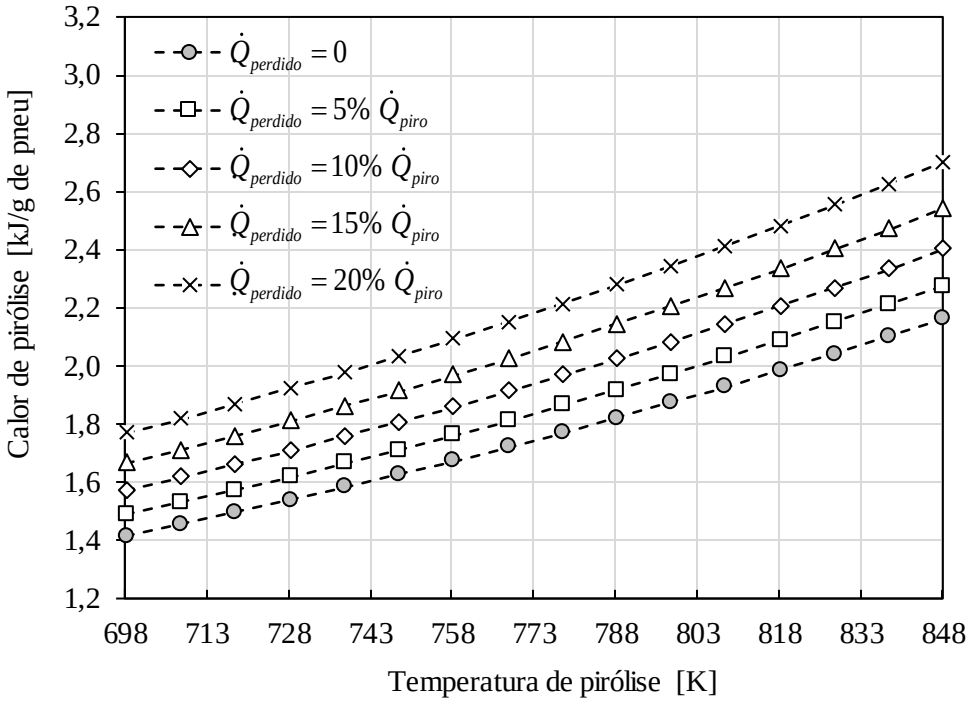


Fonte: Elaboração própria do autor.

O valor de $h^o_{prod-piro}$ corresponde à soma dos três primeiros termos da direita da equação (55), isto é, a soma da entalpia do OPP (fase vapor), NF e GPP referidos à massa de pneu pirolisado. A Figura 52 mostra que a entalpia dos produtos de pirólise aumenta com a temperatura, enquanto a entalpia do pneu permanece constante, dado que foi assumido que o pneu ingressa ao reator a uma temperatura fixa de 298 K. Em consequência, quanto maior a temperatura de pirólise, maior será o requerimento de calor do processo de pirólise de pneus. O valor estimado para satisfazer a demanda de calor do processo de pirólise, sem considerar perdas de calor, foi de 1,41 kJ/g de pneu a 698 K, que aumentando para 2,16 kJ/g, quando a temperatura de pirólise foi de 848 K. Esses valores são próximos aos declarados no reporte nº 1364 da CalRecovery (1995), o qual refere que o calor necessário para sustentar a pirólise do pneu parece estar entre 1,47 e 2,38 kJ/g de pneu (faixa de temperatura não especificada).

Adicionalmente, o calor requerido pelo processo de pirólise de pneus foi calculado, considerando perdas de calor no processo, sendo assumido valores entre o 5 e 20% do calor requerido. Os valores obtidos são apresentados na Figura 53.

Figura 53 – Calor requerido pelo processo de pirólise de pneus considerando perdas de calor no processo

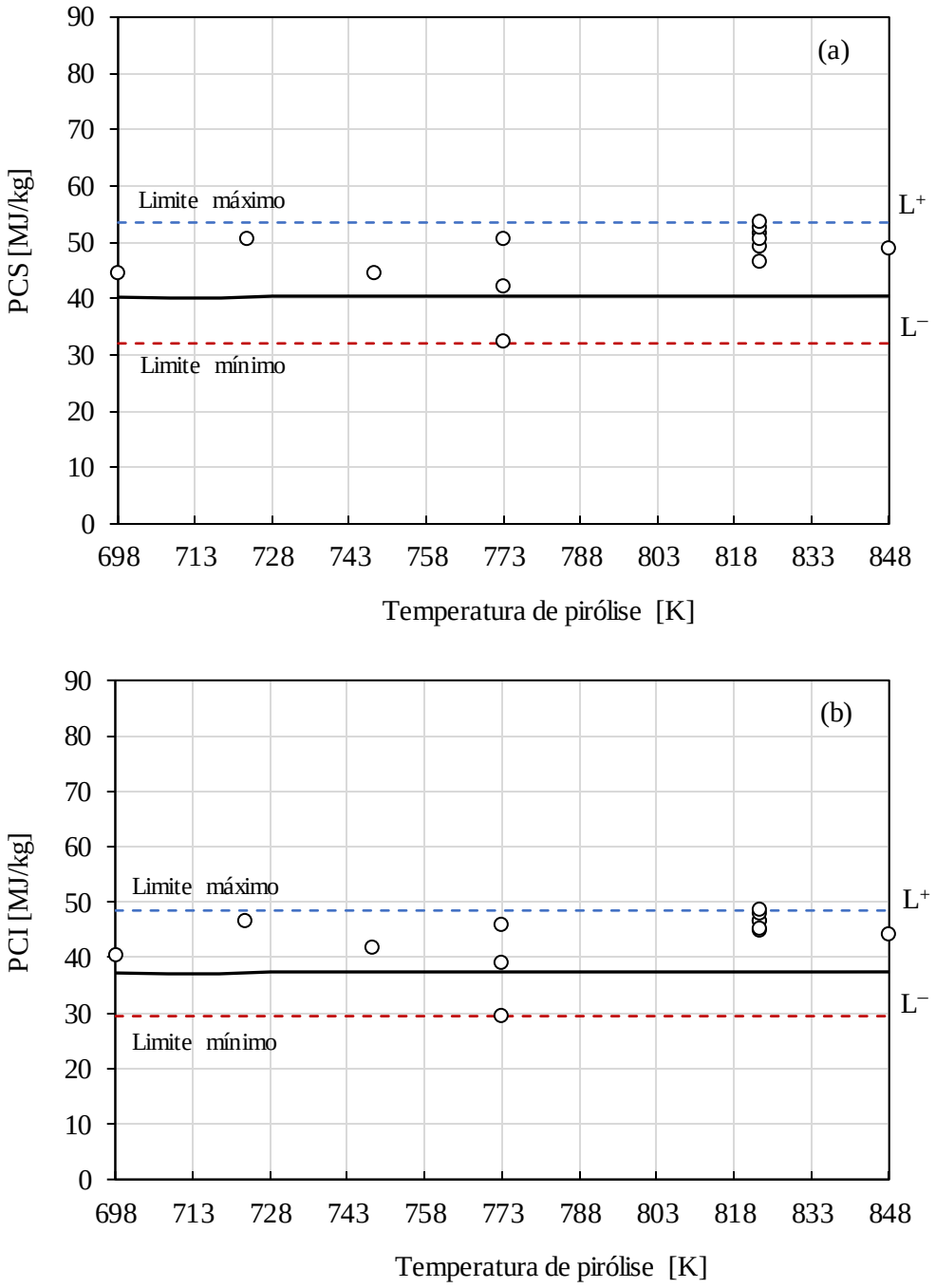


Fonte: Elaboração própria do autor.

Os resultados apresentados na Figura 53 mostram que o a demanda de calor para uma temperatura de pirólise de 848 K aumenta de 2,16 a 2,70 kJ/g, quando as perdas de calor são de 20% do calor requerido. No processo real de pirólise, os requerimentos de energia são maiores, dado que a energia adicional do processo não está apenas vinculada às perdas de energia, mas também aos componentes do sistema, os quais permitem a operação continua do reator.

Posteriormente, a avaliação da autossuficiência energética foi realizada, inicialmente, calculando o poder calorífico (PCI e PCS) do GPP. O cálculo foi realizado a partir da entalpia de formação de cada um dos 15 componentes assumidos na composição do GPP e os resultados apresentados na Figura 51, os quais foram expressos em base mássica por meio da equação (21). Adicionalmente, os resultados do PCI do GPP foram comparados com os dados experimentais apresentados na Tabela 14, conforme mostra a Figura 54.

Figura 54 – (a) PCS e (b) PCI do GPP: dados experimentais (○) e valores estimados pelo modelo de equilíbrio químico modificado (—)

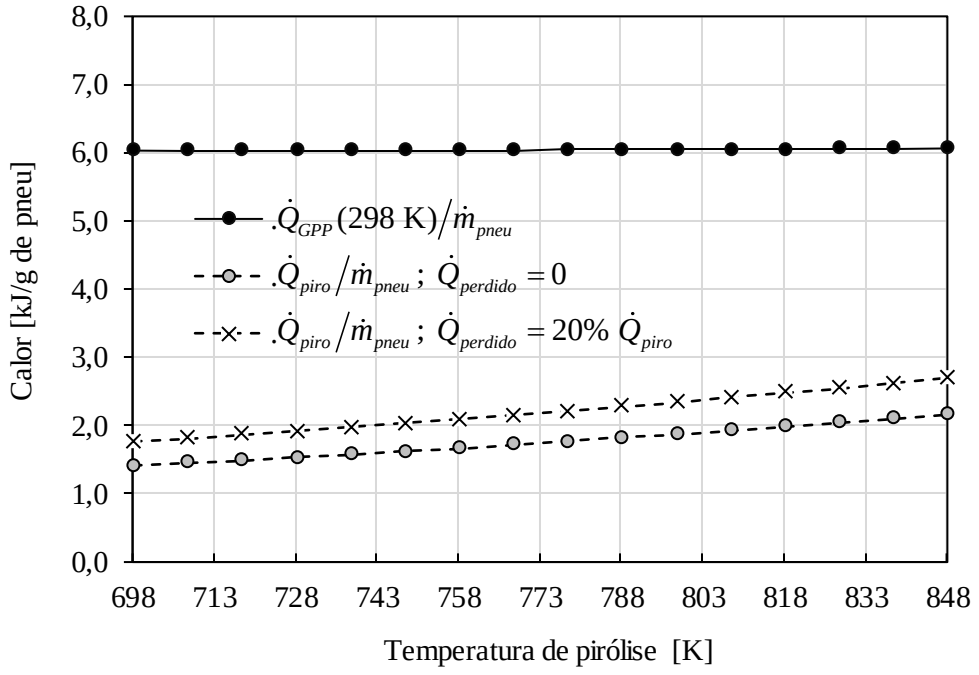


Fonte: Elaboração própria do autor.

Conforme pode ser observado na Figura 54, os valores do poder calorífico estimados pelo modelo de equilíbrio químico modificado estão dentro dos limites definidos pelos dados experimentais, o qual salienta o uso desses valores para avaliar a autossuficiência energética do processo de pirólise de pneus. Em seguida, os valores do PCI apresentados na Figura 54b foram substituídos na equação (56), junto com o valor de rendimento mássico do GPP, apresentado na

Tabela 20. Os valores obtidos fornecem uma primeira estimativa do calor que pode liberar a queima do GPP ($\dot{Q}_{GPP}(298\ \mathrm{K})$). Esses valores são comparados, na Figura 55, com os resultados da demanda energética do processo de pirólise de pneus, apresentados na Figura 53.

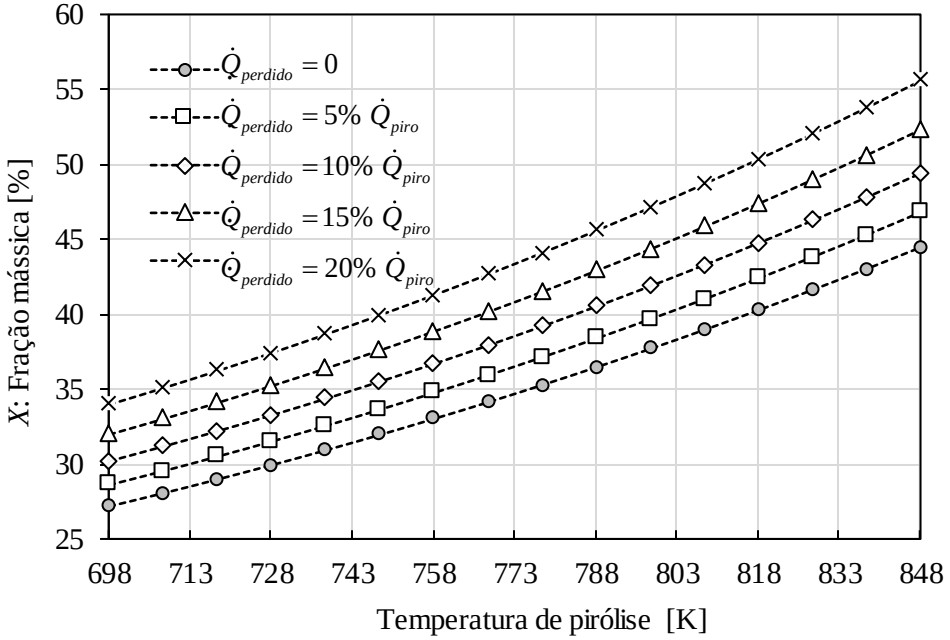
Figura 55 – Comparação entre o calor requerido pelo processo de pirólise de pneus e o calor liberado na queima do GPP



Fonte: Elaboração própria do autor.

O valor do calor liberado pela queima do GPP, segundo equação (56), é virtualmente constante e igual a 6 kJ/g de pneu. Esse valor mostra que o GPP pode suprir até 4 vezes o calor requerido pelo processo de pirólise de pneus. No entanto, o uso da equação (56) pressupõe que os produtos da combustão na queima do GPP deixam o reator a 298 K (definição de PCI). Conforme foi discutido anteriormente no capítulo 5, em um processo real de pirólise, os produtos de combustão deixam o reator a uma temperatura levemente menor que a temperatura do processo. Neste trabalho, foi assumido que os produtos da combustão do GPP deixaram o reator a uma temperatura 50 K menor que a temperatura de pirólise, isto é, a uma temperatura entre 648 a 798 K (vide Figura 31). Assim, a equação (61) foi utilizada para calcular a fração mássica X do GPP que deve ser queimada para satisfazer a demanda energética do processo de pirólise de pneus. Os resultados são apresentados na Figura 56 em função da temperatura de pirólise e as perdas de calor no processo (0-20% do calor requerido).

Figura 56 – Fração mássica queimada do GPP para satisfazer a demanda energética do processo de pirólise de pneus



Fonte: Elaboração própria do autor.

Da Figura 56 observa-se que à medida que a temperatura de pirólise e as perdas de calor aumentam, uma maior porcentagem mássica do GPP deve ser queimada para satisfazer a demanda energética do processo de pirólise de pneus, como pode ser esperado em um processo real. A fração do GPP requerida para atender a demanda de energia do processo esteve entre 30 e 50%, de acordo com a faixa de temperatura estudada. Por conseguinte, o processo de pirólise de pneus pode ser energeticamente autossuficiente, na faixa de 698 a 848 K, por meio da queima de uma fração do gás produzido (<60%). Esse resultado foi verificado por meio de uma visita técnica às instalações da empresa POLIMIX AMBIENTAL, a qual declarou que o gás de pirólise produzido por um reator de pirólise, operando entre 753 e 823 K, fornece combustível suficiente para satisfazer a demanda energética de dois reatores.

6.2 RESULTADOS DA QUALIDADE DO SPRAY DE ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEU PRODUZIDO NO BRASIL

Os resultados apresentados nesta seção abrangeram as principais propriedades de atomização do OPP e a influência das condições de armazenamento sobre elas. As propriedades de atomização das misturas OPP-OD também foram medidas, bem como, o PCS.

6.2.1 Propriedades de atomização do OPP produzido no Brasil

Conforme foi descrito no capítulo 5, duas amostras de OPP foram recebidas da empresa POLIMIX AMBIENTAL: OPP cru (CROPP) e OPP centrifugado (CEOPP). Dando sequência aos trabalhos, o CEOPP foi exposto ao meio ambiente por três dias e posteriormente, vinte dias, para simular condições de armazenamento, sendo representadas as duas novas amostras por CEOPP1 e CEOPP2, respectivamente. Os tempos de três e vinte dias foram escolhidos, pois em períodos curtos e maiores não foram observadas mudanças significativas das propriedades do CEOPP. As medidas obtidas para as quatro amostras de OPP são apresentadas na Tabela 29, acompanhadas de medidas realizadas para o OD-S10 e dados coletados da literatura para o OPP.

Tabela 29 – Medidas das propriedades de atomização do OPP

Amostra	PCS [MJ/kg]	Massa específica[a] [kg/m³]	Viscosidade cinemática[b] [cSt]	Tensão superficial [mN/m]
CROPP	42,28 ± 0,12	936,68 ± 0,06	2,87 ± 0,01	29,35 ± 0,66
CEOPP	42,52 ± 0,15	916,71 ± 0,06	2,49 ± 0,01	29,76 ± 0,68
CEOPP1	41,88 ± 0,08	963,44 ± 0,06	2,26 ± 0,01	30,33 ± 0,66
CEOPP2	41,94 ± 0,15	968,39 ± 0,06	8,28 ± 0,02	29,41 ± 0,66
Literatura	42,24 ± 1,00	921,19 ± 18,48	3,57 ± 1,02	29,43 ± 0,23
OD-S10	45,30 ± 0,08	850,04 ± 0,06	3,94 ± 0,04	28,10 ± 0,66

a: 20°C; b: 40°C; c: 23°C

Fonte: Elaboração própria do autor.

Os valores apresentados na Tabela 29 mostram que o poder calorífico superior do CEOPP não mudou significativamente com a exposição ao meio ambiente, mesmo por um tempo de vinte dias. Além disso, a qualidade energética do OPP é ligeiramente melhorada quando é centrifugado, o qual indica uma melhora de qualidade de queima. O valor do PCS tomado como representativo da literatura corresponde à média dos PCSs apresentados na Figura 21 para o OPP. O valor de 42,24 MJ/kg, com incerteza (95% de confiabilidade) de 1,00 MJ/kg, mostra a grande similaridade energética dos OPPs produzidos em diferentes partes do mundo, e o potencial que possui como combustível alternativo, pois tem um PCS próximo ao do OD-S10.

Por outro lado, a massa específica do CROPP decresceu 2,13% após ser centrifugado (CEOPP), pois algumas partículas suspensas no CROPP foram eliminadas. Além disso, a exposição do CEOPP ao meio ambiente por três dias acrescentou sua massa específica em 5,1% e quando a exposição foi de vinte dias, a densidade incrementou em 5,6%. Esses acréscimos

afetam diretamente os ºAPI do combustível. O CEOPP antes de ser exposto ao meio ambiente teve um valor de 22,3 ºAPI (óleo mediano), e foi de 14,9 (óleo pesado) e 14,1 ºAPI (óleo pesado) para o CEOPP1 e CEOPP2, respectivamente. No entanto, o valor de massa especifica medido para o CEOPP esteve dentro do intervalo de confiança (95% de confiabilidade) do valor médio da massa especifica do OPP obtida da literatura (AKKOUCHE *et al.*, 2017; VIHAR *et al.*, 2017; UMEKI *et al.*, 2016; SHARMA e MURUGAN, 2015; SIVA *et al.*, 2014; LOPEZ *et al.*, 2011; ISLAM *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2004; WILLIAMS *et al.*, 1998).

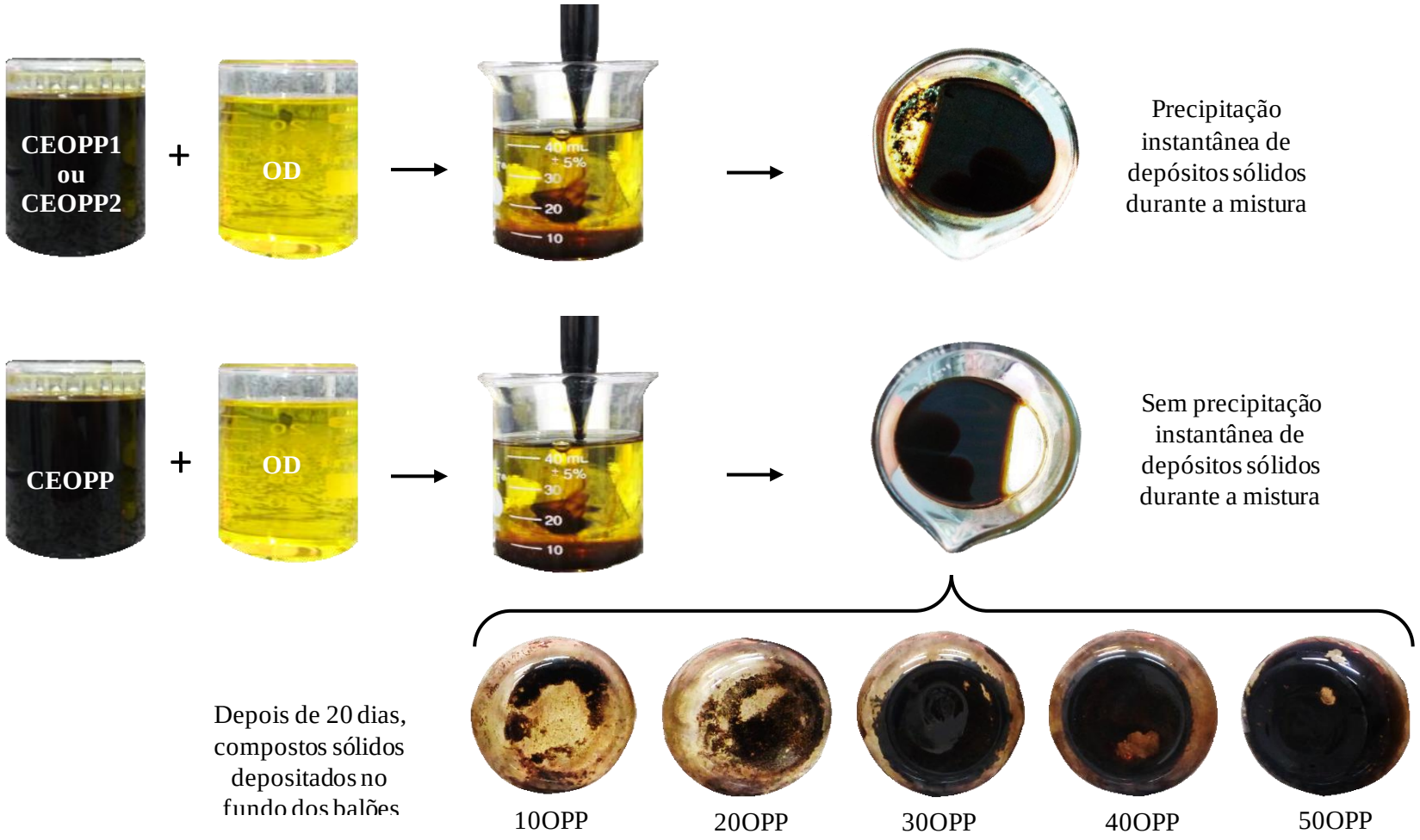
A propriedade mais afetada pela exposição ao meio ambiente do CEOPP foi a viscosidade cinemática. Essa propriedade aumentou aproximadamente 4 vezes seu valor, quando o tempo de exposição foi de vinte dias, mas o valor de 8,28 cSt continua sendo bem menor em relação à viscosidade dos óleos combustíveis produzidos e comercializados no Brasil (até 960 cSt). O valor de 3,57 cSt, correspondente à literatura, representa a média dos valores apresentados na Tabela 15 para a viscosidade cinemática a 40 ºC do OPP. A viscosidade do OPP produzido no Brasil está dentro dos valores apresentados na Tabela 15, o qual confirma a homogeneidade física do OPP e a similaridade com o OD que possui uma viscosidade cinemática de 3,94 cSt.

O valor da tensão superficial é escasso na literatura, mas é uma propriedade relevante na atomização de um combustível. O valor apresentado na Tabela 29 como dado da literatura, corresponde ao valor reportado por Chumpitaz (2016), o qual é próximo dos valores medidos neste trabalho. A exposição do CEOPP ao meio ambiente não modificou significativamente sua tensão superficial, sendo que a diferença numérica entre as diferentes amostras de OPP pode estar associada ao erro aleatório das medidas.

6.2.2 Propriedades de atomização das misturas OPP-OD

Inicialmente o OD foi misturado com CEOPP exposto ao meio ambiente (CEOPP1 e CEOPP2) e posteriormente com o CEOPP sem exposição. Na primeira mistura foi observado a formação imediata de um resíduo sólido carbonoso, enquanto na segunda mistura tal formação não foi observada. Contudo, na preparação de misturas CEOPP e OD com porcentagens volumétricos de CEOPP acima de 30%, no decorrer de aproximadamente 2h a aparição de resíduos carbonosos foram evidenciados. A Figura 57 mostra uma fotografia da aparição de tais resíduos carbonosos durante a mistura do OPP e OD.

Figura 57 – Formação de depósitos sólidos na mistura de OPP e OD



Fonte: Elaboração própria do autor.

A formação de resíduos sólidos na mistura OPP-OD tem sua origem no conteúdo de asfaltenos presentes no OPP, os quais representam cerca de 4,8% em massa do OPP, segundo Bicakova e Straka (2016). Os depósitos de asfaltenos são frequentemente observados na indústria do petróleo, sendo considerado um problema indesejável. Os asfaltenos estão presentes no petróleo cru na forma de partículas dispersas coloidalmente e são liofóbicos em relação aos hidrocarbonetos parafínicos de baixo peso molecular e liofílicos em relação aos aromáticos e resinas (NEWBERRY *et al.*, 1985). Por conseguinte, os asfaltenos devem ser mantidos no petróleo num balanço delicado, cuja perturbação pela adição de saturados ou pela remoção de aromáticos pode levar à formação de depósitos de asfaltenos (ZILIO *et al.*, 2003).

No caso do CEOPP, CEOPP1 e CEOPP2, é observado que a exposição direta ao ambiente modifica a composição do combustível, sendo que o CEOPP passa a ser classificado de um óleo mediano (22,3 ºAPI) a um óleo pesado (14,9 e 14,1 ºAPI). Os baixos valores de graus API do CEOPP1 e CEOPP2 evidenciam a maior presença de hidrocarbonetos aromáticos na sua composição em relação ao CEOPP. Por outro lado, o ºAPI do diesel usado foi de 34,4, o que evidenciou a sua elevada natureza parafínica. Ressalta-se aqui que quando o CEOPP1 e o CEOPP2 foram misturados com o OD, a presença súbita de depósitos orgânicos foi observada, enquanto na mistura do OD e o CEOPP, estes apareceram somente após transcorrido 2h.

Na sequência, misturas entre o OD e CEOPP (sem exposição ao ambiente) foram caracterizadas para avaliar a presença de efeitos sinérgicos ou antagônicos antes da formação de depósitos de asfaltenos. As misturas foram representadas pela porcentagem de CEOPP na mistura como: 10OPP, 20OPP, 30OPP, 40OPP e 50OPP. As medidas de PCS, massa especifica (ρ), viscosidade cinemática (ν) e tensão superficial a 23 ºC (τ) são apresentados em forma de equações e gráficos, conforme Tabela 30 e Figura 58, respectivamente.

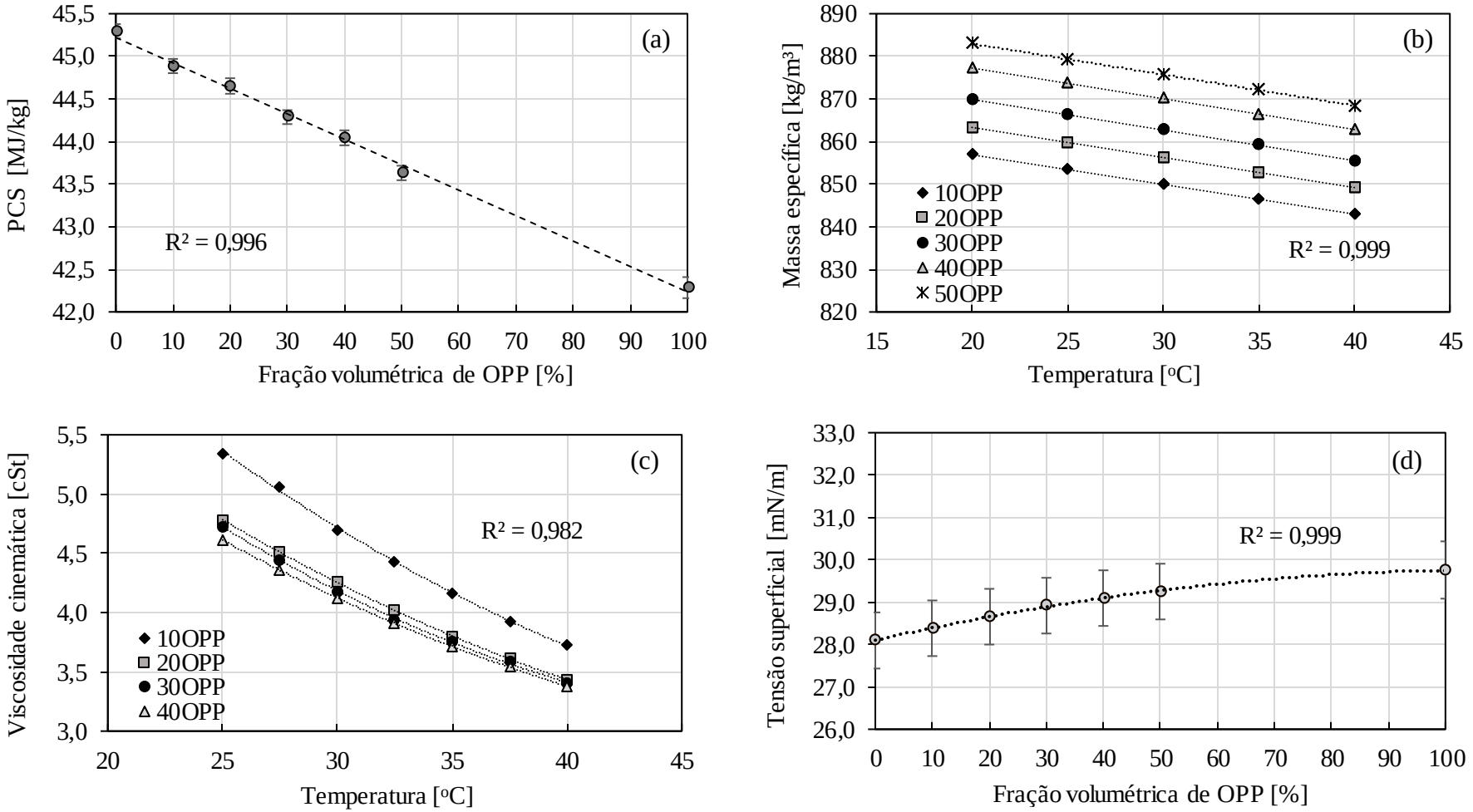
Tabela 30 – Correlações obtidas do ajuste dos valores experimentais do PCS, massa específica, viscosidade e tensão superficial

Propriedade	**Polinômio de ajuste**	**R^2**
PCS [MJ/kg]	$45,22 - 0,03 \cdot y_{OPP}$	0,996
ρ [kg/m³]	$864,73 + 0,65 \cdot y_{OPP} - 0,71 \cdot T$	0,999
ν [cSt]	$9,66 - 2,00\times10^{-1} \cdot T - 5,95\times10^{-2} \cdot y_{OPP} + 1,65\times10^{-3} \cdot T^2 + 8,81\times10^{-4} \cdot y_{OPP}^2$	0,982
τ [mN/m]	$28,10 + 3,04\times10^{-2} \cdot y_{OPP} - 1,38\times10^{-4} \cdot y_{OPP}^2$	0,999

y_{OPP}: fração volumétrica de OPP; T: temperatura em ºC

Fonte: Elaboração própria do autor.

Figura 58 – Medidas do (a) Poder calorífico superior, (b) massa específica, (c) viscosidade cinemática e (d) tensão superficial das misturas OPP-OD



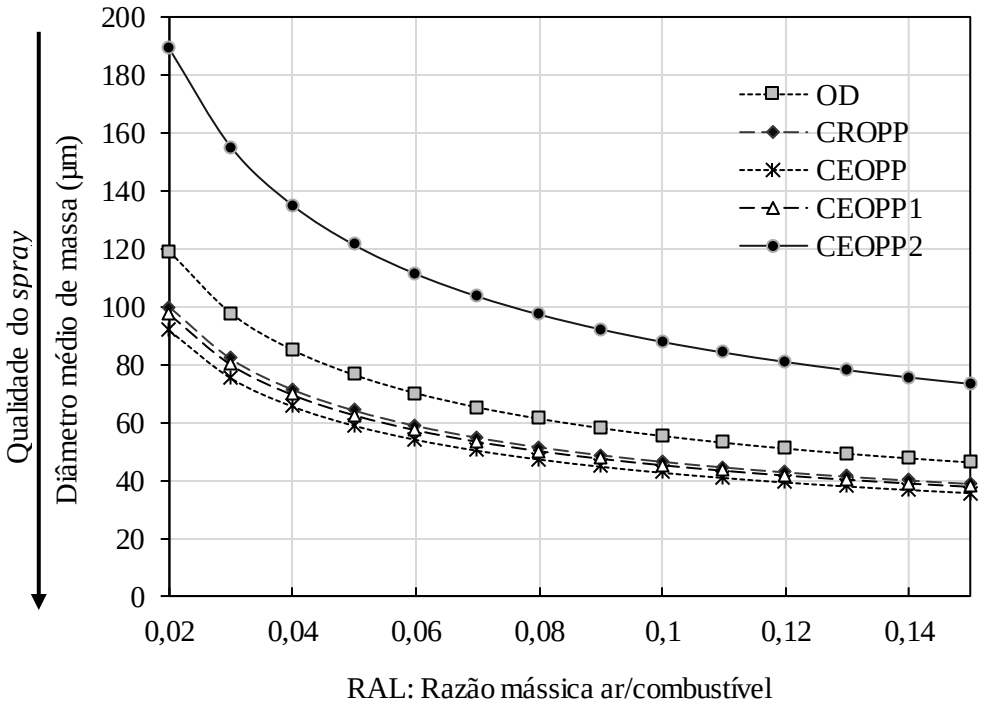
Fonte: Elaboração própria do autor.

Na Figura 58a e 58b é observado que existe uma relação diretamente proporcional entre a porcentagem volumétrica de OPP tanto para o PCS como para a massa específica da mistura. Essa relação de proporcionalidade entre as duas propriedades específicas da mistura mostra estabilidade da mistura e a ausência de efeitos sinérgicos ou antagônicos, antes da formação dos depósitos orgânicos. Por outro lado, a viscosidade e tensão superficial, foram ajustadas a partir de um polinômio de segundo grau, conseguindo tais correlações explicar o 98,2 e 99,9% da variabilidade dos resultados experimentais, respectivamente.

6.2.3 Qualidade do spray de OPP gerado com um atomizador Y-*jet*

As medidas das principais propriedades de atomização para as quatro amostras de OPP (CROPP, CEOPP, CEOPP1 e CEOPP2) mostraram grande similaridade com o OD. Por conseguinte, o diâmetro médio de massa, equação (67), foi estimado para os sprays combustíveis gerados com um atomizador Y-*jet* de 50 kW (vide Figura 41). Os valores do diâmetro médio de massa para um processo de atomização a 25 ^{o}C são exibidos na Figura 59. Os cálculos envolvidos podem ser verificados no Apêndice III.

Figura 59 – Diâmetro médio de massa dos sprays de CROPP, CEOPP, CEOPP1, CEOPP2 e OD utilizando um atomizador Y-*jet* de 50 kW



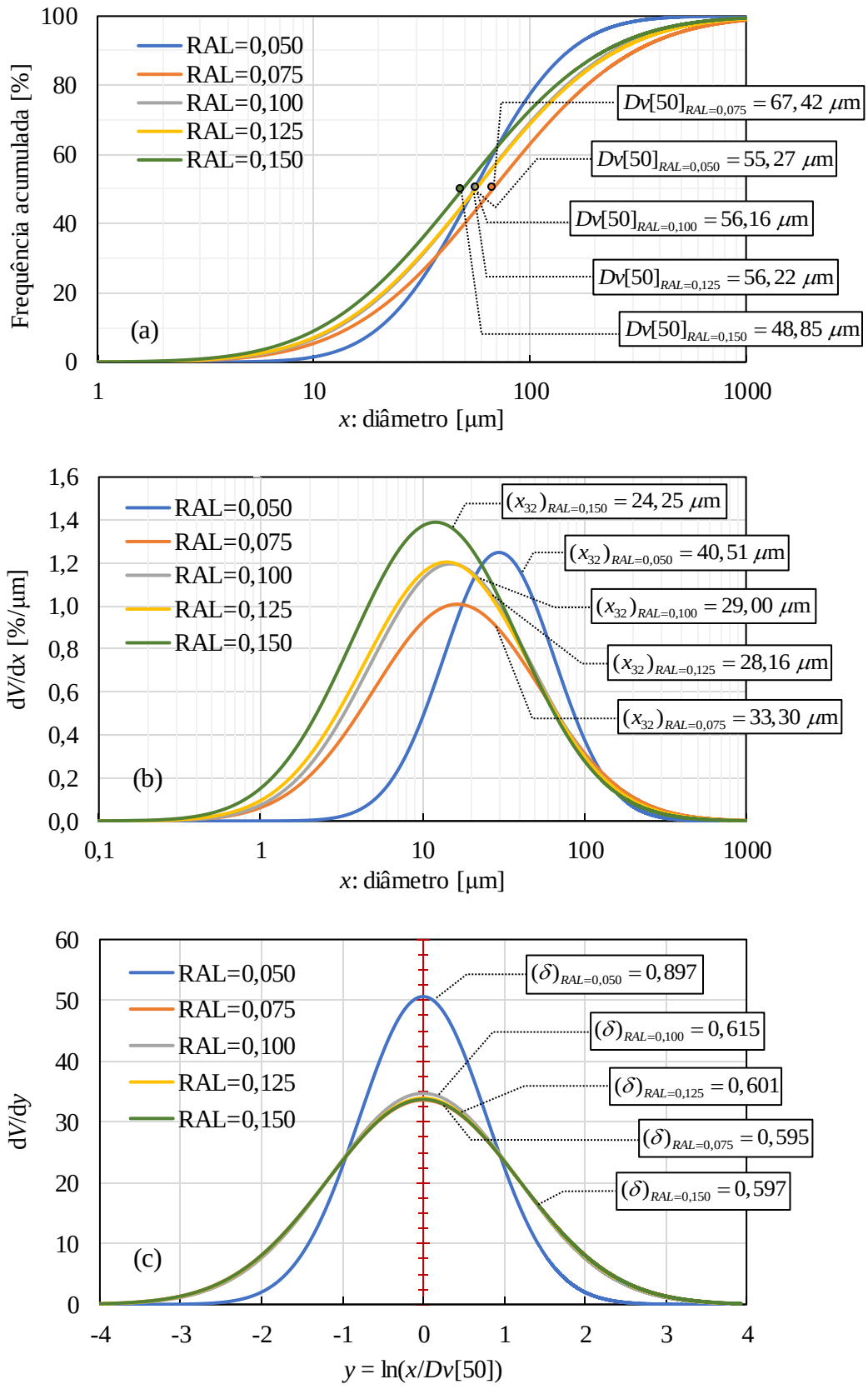
Fonte: Elaboração própria do autor.

Os valores teóricos do diâmetro médio de massa (DMM) da Figura 59 mostram que melhores condições de atomização para o OD, CROPP, CEOPP, CEOPP1 e CEOPP2 serão alcançados com razões mássicas ar/combustível acima de 0,08, dado que o DMM mostrou menor perturbação (maior estabilidade) com o aumento da RAL. Além disso, o CETPO2 evidenciou uma menor qualidade de atomização em relação ao OD e as outras amostras de OPP, pois o DMM estimado resultou 1,6 vezes maior que do OD. Contudo, teoricamente é possível atingir um DMM para o spray de CEOPP2 próximo a 60 μm com razões de massa ar/combustível acima de 0,15, mas maiores requerimentos de energia serão necessários.

No entanto, conhecer apenas o diâmetro médio de um spray combustível não é suficiente, pois oculta informações relevantes como a uniformidade da distribuição de tamanho de gotas. Um conhecimento preciso da distribuição de tamanho de gotas como uma função das condições do sistema é um pré-requisito para a análise fundamental do transporte de massa e calor em aplicações de combustão de líquidos. Para otimizar o desempenho de qualquer atomizador dentro de uma geometria aerodinâmica específica de um determinado sistema de combustão, é inestimável o conhecimento da frequência do tamanho da gota e da distribuição espacial; esses fatores controlam características fundamentais da chama, como transferência de calor radiante, comprimento da chama, estabilização da chama, formação de fumaça, transferência de carbono e formação de óxidos de nitrogênio (McCREATH e BEER, 1976).

Dada a relevância de ter um conhecimento da distribuição do tamanho de gotas de um spray de OPP para avaliar sua aplicabilidade em sistemas de combustão, os dados apresentados na Tabela 24 foram substituídos na equação (69) com o intuito de calcular o parâmetro de uniformidade δ da distribuição Log-Normal. Esse parâmetro foi calculado para as diferentes razões de vazão mássica ar-combustível, RAL (0,05-0,150), do atomizador Y-*jet* de 35 kW utilizado por Chumpitaz (2016). Posteriormente, o valor calculado de δ e o diâmetro médio de massa (Dv[50]), Tabela 20, foram substituídos nas equações (42) e (43) para obter a função densidade volumétrica (dV/dx) e a frequência volumétrica acumulada (V) do spray de OPP, respectivamente. A valides do uso da equação Log-Normal para recuperar o histórico da distribuição de tamanho de gota do spray de OPP foi baseada nos resultados de ajuste dos testes feitos com um spray de água (vide Figura 45 e 46). Os resultados obtidos para a distribuição de tamanho de gota de um spray de OPP, gerado com um atomizador Y-*jet* de 35 kW, são apresentados na Figura 60.

Figura 60 – Distribuição do tamanho de gotas do spray de OPP gerado com atomizador Y-*jet*-35 kW: (a) frequência acumulada, (b) função densidade e (c) função densidade padronizada



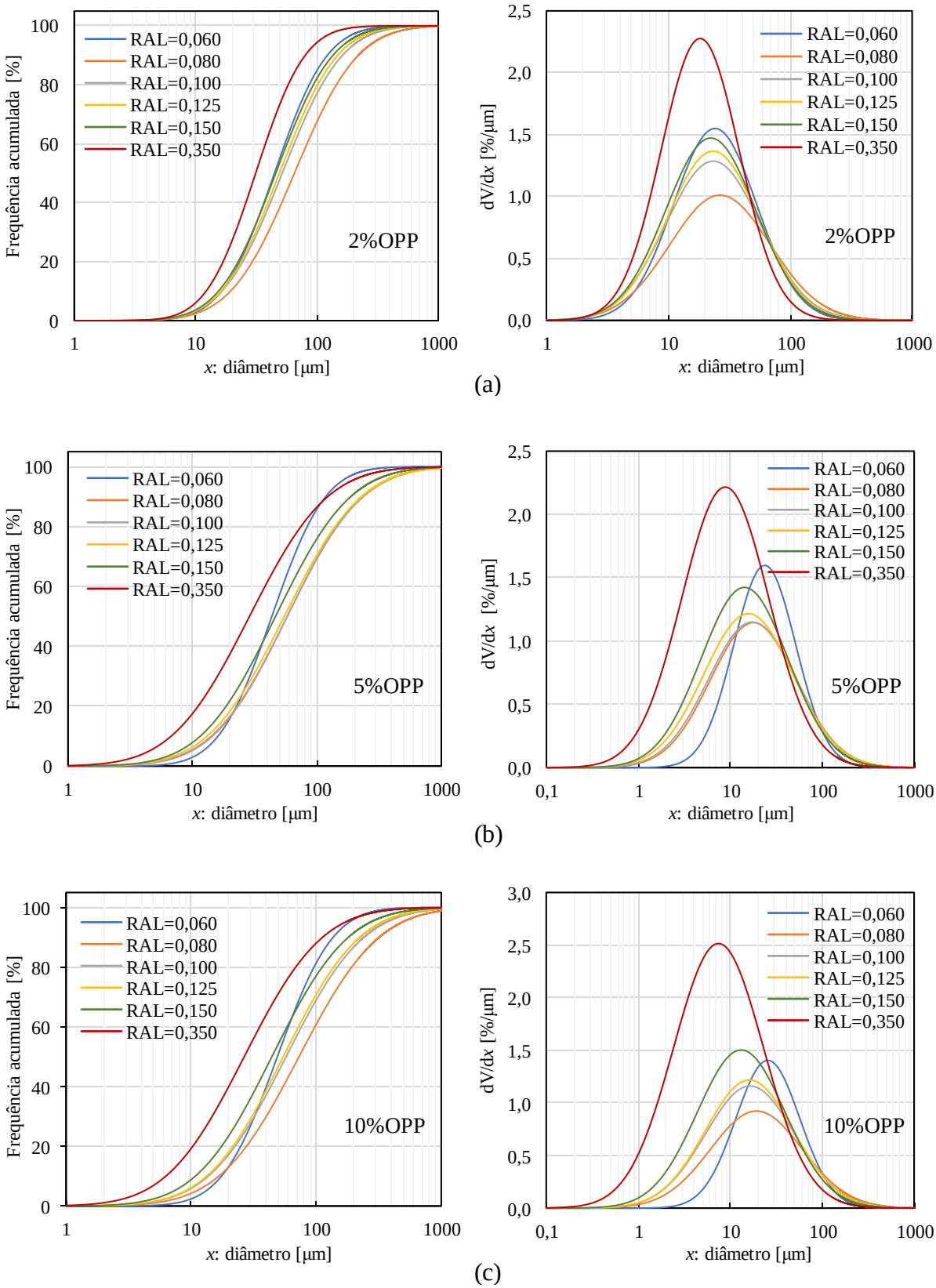
Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 60b permite observar a influência positiva que tem a RAL sobre o diâmetro médio de Sauter (x_{32}) do spray de OPP, sendo que à medida que aumenta o valor de RAL, o valor de x_{32} diminui. No entanto, a Figura 60a, não exibe a mesma influência de RAL sobre o *Dv*[50], dado que, ao contrário de obter maior valor de *Dv*[50] com o menor valor de RAL, ou seja, a 0,05, o maior valor de *Dv*[50] obteve-se em 0,075. Esse fato pode estar associado à pressão de injeção do combustível (p_{OPP}) aplicada pelo autor (CHUMPITAZ, 2016) em RAL=0,050, a qual foi maior que a pressão do ar de atomização (p_{ar}), sendo a atomização do combustível gerada principalmente pela transformação da energia de pressão em energia cinética e não pela transferência de quantidade de movimento dos fluidos (ar e combustível). A partir da RAL acima de 0,075, a influência desse parâmetro sobre *Dv*[50] tornou-se a mesma que para x_{32}, sendo um indicativo da predominância da atomização por meio da transferência de quantidade de movimento, que melhorou, conforme maior a diferença entre a pressão do ar de atomização e do combustível.

No que se refere à influência da RAL sobre a uniformidade do *spray*, o parâmetro δ foi utilizado, sendo padronizada a função densidade volumétrica (Figura 60b), segundo uma distribuição normal com média e desvio padrão igual a 0 e $1/\delta\sqrt{2}$, respectivamente, conforme Figura 60c. Esse artificio permitiu enxergar diretamente as distribuições de maior uniformidade, ou seja, aquelas com um menor desvio padrão (maior δ). A distribuição de tamanho de gotas do spray de OPP mais uniforme foi alcançada com uma RAL=0,05, dado que, nessa condição o atomizador de duplo fluido operou como um atomizador de pressão ($p_{OPP} > p_{ar}$), sendo descarregado pelo atomizador apenas o combustível, e não uma mistura bifásica (ar e OPP). No entanto, a operação do atomizador Y-*jet* em valores de RAL maiores a 0,05 permitiram atingir tamanhos de gota menores, cujos sprays, apesar de serem menos uniformes, evidenciaram maior estabilidade com o acréscimo de RAL.

Adicionalmente, os dados das Tabelas 25, 26 e 27 foram utilizados para avaliar a qualidade dos sprays de misturas de OPP e óleo diesel (OD). Conforme foi descrito para o OPP, o parâmetro δ foi calculado para determinar a frequência volumétrica (*V*) e função densidade (*dV/dx*) dos sprays de misturas de OPP e OD. As funções de distribuição de tamanho de gota de sprays de misturas OPP-OD, com porcentagens mássicas de 2, 5 e 10% de OPP, são apresentadas na Figura 61.

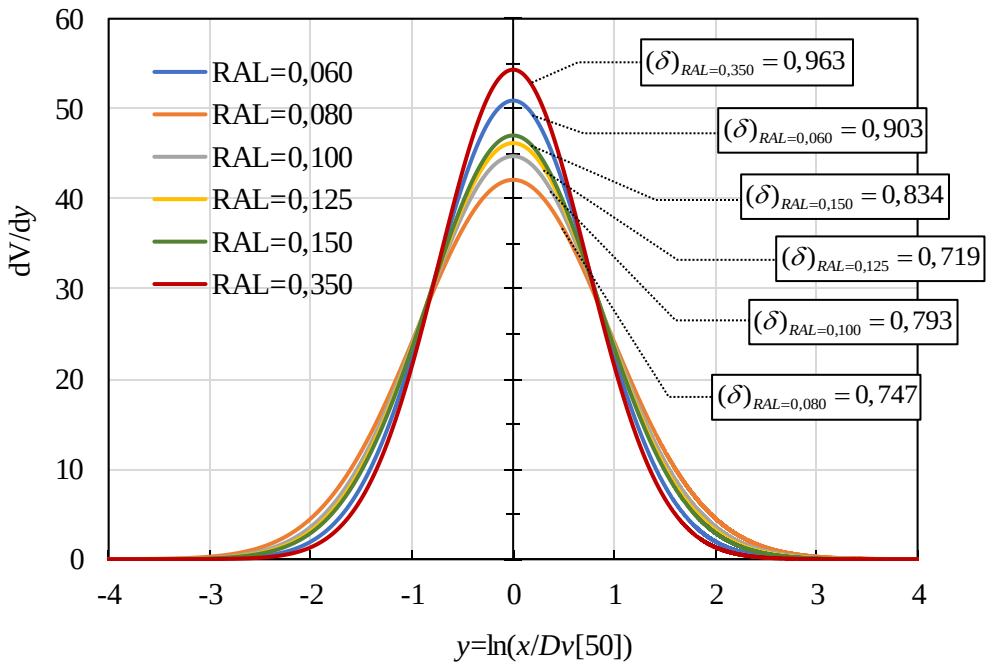
Figura 61 – Frequência acumulada e função densidade das misturas OPP-OD: (a) 2% OPP, (b) 5% OPP e (c) 10% OPP



Fonte: Elaboração própria do autor.

Da Figura 61 observa-se que em todos os casos, a melhor qualidade de atomização da mistura OPP-OD é alcançada em RAL=0,350, quando se tem menor tamanho de gota e obtém-se uma distribuição de tamanhos mais uniforme é conseguido. No entanto, conforme se aumenta a porcentagem mássica de OPP na mistura OPP-OD, uma maior faixa de menores tamanho de gotas é perceptível. Esse fato pode estar associado à elevada volatilidade do OPP, o que faz com que as gotículas do spray percam massa rapidamente e em consequência, diminuam seu tamanho. Por conseguinte, o spray de mistura OPP-OD com menor porcentagem de OPP (Figura 61a) evidenciará uma maior uniformidade por ser o OD menos volátil que o OPP. A Figura 62 é apresentada para esclarecer essa afirmação.

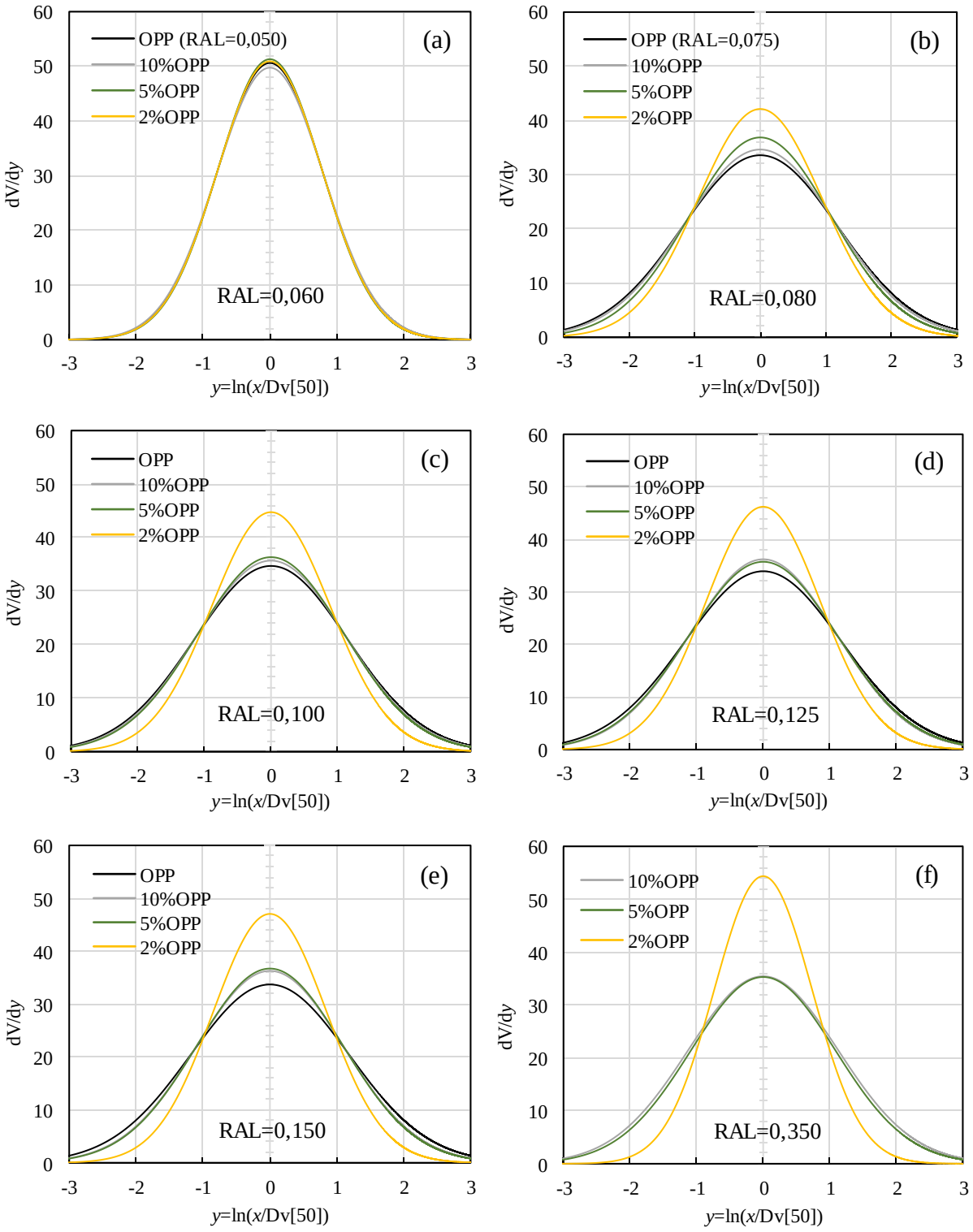
Figura 62 – Função densidade padronizada da distribuição de tamanho de gotas do spray de mistura OPP-OD com 2% de OPP



Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 62 evidencia que a mistura OPP-OD com maior porcentagem de OD, mostra uma maior uniformidade, em relação a um spray de OPP, pois os parâmetros de uniformidade δ para todas as RAL, da Figura 62, resultaram maiores que aqueles da Figura 60c. Para facilitar a percepção da influência do conteúdo de OPP na uniformidade de sprays de mistura OPP-OD, gerados a partir de atomizadores do tipo Y-*jet*, as suas funções densidade padronizadas são apresentadas na Figura 63.

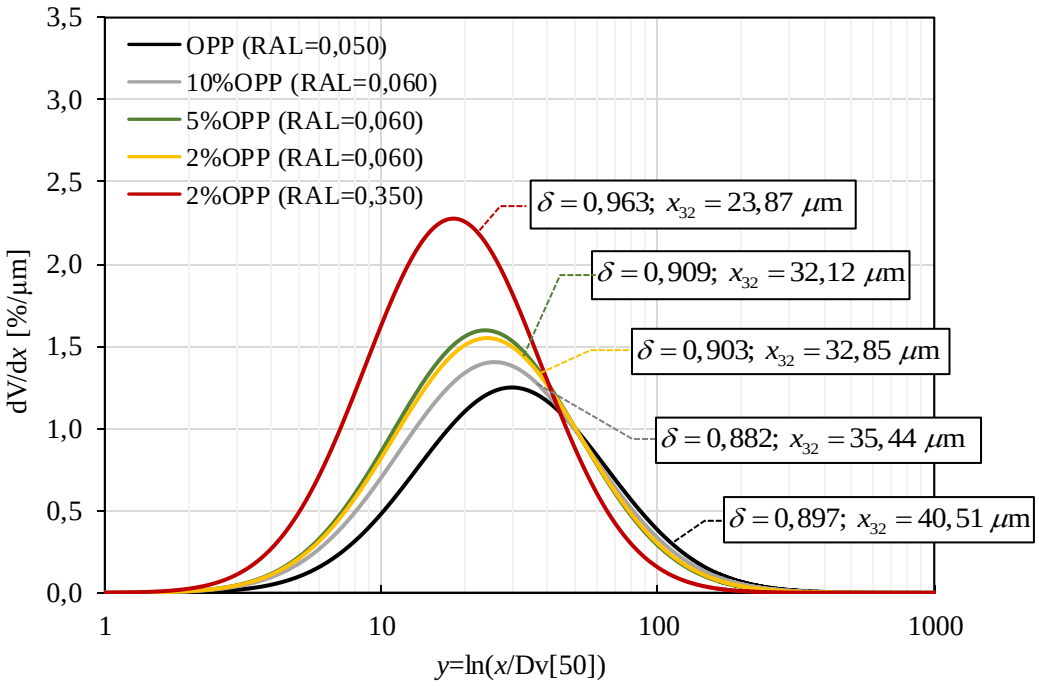
Figura 63 – Funções densidade padronizadas do spray de OPP e OPP-OD: (a) RAL=0,060, (b) RAL=0,080, (c) RAL=0,100, (d) RAL=0,125, (e) RAL=0,250 e (f) RAL=0,350



Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 63 permite visualizar como o spray da mistura OPP-OD torna-se mais uniforme com o aumento da RAL, sendo maior o impacto positivo na mistura com menor conteúdo de OPP. No entanto, a Figura 63a, RAL=0,060, exibe que o spray de OPP e mistura OPP-OD estão constituídos por uma população de gotículas cujos tamanhos possuem uma variabilidade próxima. Essa variabilidade similar está associada ao mecanismo de atomização do dispositivo Y-*jet* a uma RAL=0,060, a qual é similar à operação de um atomizador de pressão, pois nessa condição a pressão do combustível foi maior que a do ar. Por conseguinte, um spray mais uniforme pode ser alcançado com pressões de ar menores que do combustível (baixos valores de RAL), no entanto, valores maiores de diâmetro médio de massa e de Sauter também serão obtidos. Contudo, a Figura 63f mostra que é possível atingir um spray de OPP-OD (2% de OPP) com gotas de tamanho uniforme e diâmetros médios pequenos em valores de RAL=0,350. A Figura 64 ilustra esse fato, onde são apresentadas as funções densidade dos sprays gerados a RAL=0,050, 0,060 e 0,350.

Figura 64 – Função densidade dos sprays gerados a RAL=0,050, 0,060 e 0,350



Fonte: Elaboração própria do autor.

A Figura 64 corrobora a influência do conteúdo de OPP na distribuição do tamanho de gotas no spray de OPP-OD, sendo observado que, a presença de um combustível volátil pode gerar uma menor uniformidade no spray, gerado a partir de um atomizador Y-*jet*. Além disso, apesar de obter um ganho na uniformidade do spray de OPP-OD em valores de RAL=0,050 ou

0,060, maiores diâmetros médios para as gotículas do spray são obtidos. Contudo, um spray de OPP-OD uniforme e com diâmetros médios menores pode ser alcançado, se valores de RAL o suficientemente elevados são aplicados, e se o conteúdo de OPP na mistura é relativamente baixo (<5% em massa).

Finalmente, obter um spray com gotículas cujos diâmetros possuam pouca variabilidade permitirá uma evaporação de gotas uniforme e, por conseguinte, a formação de uma mistura ar-combustível de maior qualidade em equipamentos onde a uniformidade é o objetivo desejado. Assim, o conhecimento da qualidade do spray não está associado apenas a obter diâmetros médios representativos da população de gotículas, mas também, na distribuição do tamanho de gotas, estando a faixa de tamanho relevantes para aplicações em combustão, entre valores de 5 e 800 μm (McCREATH e BEER, 1976).

7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Uma ampla revisão sobre pneus foi realizada, desde a quantidade de pneus inservíveis gerados em diferentes países, até o potencial que possui o pneu inservível para a produção de combustíveis, a partir do processo de pirólise. No percurso dessa revisão, dados publicados por diferentes instituições e pesquisadores foram coletados para cumprir com os objetivos propostos neste trabalho. Dado que este trabalho abrange dois tópicos bem definidos, as conclusões foram agrupadas como segue:

No referente ao estudo de viabilidade de produção de OPP no Brasil:

Uma avaliação detalhada da quantidade mássica de pneus inservíveis produzida anualmente no Brasil foi realizada. Os dados obtidos da quantidade mássica de pneus inseríveis foram utilizados para realizar uma estimativa do volume potencial de OPP que pode ser produzido no Brasil, por ano. A quantidade potencial estimada de OPP mostrou ser comparável à quantidade de óleo combustível de xisto atualmente produzido no Brasil. Além disso, uma comparativa do potencial OPP, petróleo em terra e óleo combustível foi realizada, representando o OPP cerca de 2% em ambos os casos. Apesar de o OPP representar uma quantidade significante (entre 240 mil a 290 mil m³ por ano), menos de 2% de pneus inservíveis no Brasil vem sendo destinados à tecnologia de pirólise, a qual é baixa quando comparado a países como China, Indonésia, Tailândia, México e Malásia, que destinam acima do 10% para este fim.

Uma análise termodinâmica também foi realizada para determinar o calor requerido pelo processo de pirólise de pneus e, posteriormente avaliar a autossuficiência energética do processo. As composições e entalpias do pneu e produtos de pirólise foram estimadas por meio de dados experimentais coletados da literatura. A composição do gás de pirólise foi determinada utilizando um modelo de equilíbrio modificado, introduzindo fatores multiplicativos, com o intuito de obter frações molares dentro dos limites impostos pelos valores experimentais compilados. O poder calorífico do gás de pirólise foi obtido a partir da sua composição, calculada pelo modelo de equilíbrio químico modificado. Além disso, a quantidade de energia que poderia fornecer a combustão completa do gás de pirólise foi comparada ao calor requerido pelo processo de pirólise de pneus. Tal comparação evidenciou que é necessário queimar entre 30 e 50% da massa do gás de pirólise produzido, para satisfazer a demanda energética do processo de pirólise de pneus.

No referente ao estudo da atomização do OPP:

As principais propriedades de atomização foram medidas: massa específica, viscosidade cinemática e tensão superficial. Além disso, óleo diesel S-10 foi caracterizado, cujas propriedades foram comparadas às do OPP, sendo incluída ainda, a medição do poder calorífico superior de ambos os combustíveis. Os resultados evidenciaram que o OPP produzido no Brasil possui características similares a outros OPPs produzidos em diferentes países (dados da literatura), o que culmina em motivação para sua produção e comercialização, pois independente da sua procedência, equipamentos projetados para operar com esse combustível podem ser padronizados. Também foram determinadas as vantagens do OPP frente aos óleos combustíveis produzidos e comercializados no Brasil, podendo ser ressaltado, que a viscosidade do OPP é consideravelmente menor que a viscosidade do óleo combustível (até 960 cSt).

Adicionalmente, a influência das condições de armazenagem do OPP, sobre suas propriedades de atomização foram avaliadas, assim, o OPP foi exposto ao meio ambiente por três e vinte dias, respectivamente. As propriedades mais afetadas pela exposição do OPP ao meio ambiente foram a viscosidade e os graus API do combustível. O OPP mudou sua classificação de um óleo mediano a um óleo pesado, quando foi exposto ao meio ambiente por mais de três dias, afetando, por conseguinte, a natureza do combustível (maior porcentagem de aromáticos). Por outro lado, a viscosidade do OPP mudou significativamente com a exposição ao meio ambiente, podendo seu valor ser aumentado em até 4 vezes, o que afetaria negativamente a qualidade da atomização do combustível. Ademais, o incremento da viscosidade do OPP levaria a maiores gastos de energia (maiores pressões de injeção do combustível) para atingir os valores desejados do tamanho médio de gotas e, consequentemente, obter uma queima eficiente.

A similaridade física do OPP e OD mostrou a qualidade de atomização que pode ser alcançada com o OPP, ao ser atomizado com um atomizador Y-*jet* convencional. Outra observação importante foi a incompatibilidade entre o OPP e OD, levando a formação de depósitos orgânicos (asfaltenos) ao serem misturados. A deposição de compostos orgânicos foi mais notável quando o OD foi misturado com OPP altamente aromático (exposto ao ambiente). Mesmo com o OPP armazenado corretamente, a aparição de depósitos orgânicos foi observada quando a porcentagem de OPP na mistura ultrapassou os 30%.

A avaliação da qualidade do spray de OPP gerado a partir de um atomizador de duplo fluido tipo Y-*jet* foi baseada em dados experimentais, coletados da literatura, como o diâmetro médio de Sauter e o diâmetro médio de massa (ou volume). Os dados corresponderam a sprays

de OPP e misturas OPP-OD (2, 5 e 10% em massa de OPP) gerados em diferentes razões de vazão mássica ar-combustível (*RAL*). A equação de distribuição Log-Normal foi utilizada para construir a frequência acumulada e a função densidade volumétrica das distribuições do tamanho de gotas dos sprays analisados. A qualidade dos sprays foi avaliada a partir da uniformidade do tamanho de gotículas, a qual foi determinada a partir do desvio padrão das funções densidade de cada spray. O conteúdo de OPP na mistura OPP-OD foi crucial, pois a volatilidade deste gerou uma maior variabilidade no tamanho das gotículas de sprays com maior porcentagem mássica de OPP. No entanto, essa influência não foi significativa no spray da mistura OPP-OD com 2% de OPP, sendo gerado um spray mais uniforme, em relação às outras misturas, em toda a faixa *RAL* de operação do atomizador Y-*jet*,

Finalmente, conclui-se que a produção de OPP no Brasil é viável do ponto de vista quantitativo e qualitativo, dado que quantidades significantes de matéria prima existem em território brasileiro para produzir quantidades relevantes de óleo combustível de fácil atomização, comparável ao óleo diesel. No entanto, o OPP em estado bruto (sem refinamento e elevado conteúdo de enxofre), apesar de ter um poder calorífico comparável ao óleo diesel, não tem condições para ser substituto deste último, mas pode ser aplicado diretamente como substituto de óleo combustível destinado na produção de energia térmica em fornos.

Trabalhos futuros:

- Durante o desenvolvimento deste trabalho foi verificada a ausência de informação dos parâmetros cinéticos da evaporação do OPP, sendo parâmetros essenciais no estudo da evaporação e posterior queima do combustível.
- O OPP obtido diretamente do processo de pirólise possui propriedades físicas e energéticas comparáveis com um óleo combustível, mas o uso em motores de combustão interna precisa ser aprimorado, o qual pode ser alcançado pelo fracionamento do combustível. Essas frações precisam ser caracterizadas e comparadas com combustíveis tradicionais como gasolina ou diesel.
- A tecnologia de pirólise como solução da eliminação e recuperação de pneus inservíveis precisa atingir um maior grau de maturidade que permita alcançar rendimentos energéticos de operação ótimos. Por conseguinte, tecnologias de recuperação de calor, como os ciclos Rankine orgânicos, devem ser estudadas para aproveitar a energia perdida durante o resfriamento dos produtos de pirólise.

REFERÊNCIAS

ABNISA, F.; DAUD, W. Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. **Energy Conversion and Management**, v. 99, p. 334-345, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.04.030. Acesso em: 2 set. 2020.

AHOOR AH.; ZANDI-ATASHBAR, N. Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 653–669, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.033. Acesso em: 2 set. 2020.

AKKOUCHE, N. *et al*. Heating rate effects on pyrolytic vapors from scrap truck tires. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Algeria, v. 123, p. 419-429, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.005. Acesso em: 2 set. 2020.

ALVAREZ, J. *et al.* Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. **Energy**, v. 128, p. 463-474, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163. Acesso em 2 set. 2020.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE INDUSTRIA DE PNEU. **Número de fábricas no Brasil**, 2020. Disponível em: http://www.anip.com.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE INDUSTRIA DE PNEU. **Produção e vendas 2020.** Disponível em: http://www.anip.com.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 1998.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 1999.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2000.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2001.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2002** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2003.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2004.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2005.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2006.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2007.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2008.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2009.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2010.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2011.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2012.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2013.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2014.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2015.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS **Anuário Estatístico 2016.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2017.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2018.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2019.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 3 de 2016.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 48 de 2007.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/. Acesso em 2 set. 2020.

ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A. Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 539-558, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.005. Acesso em 2 set. 2020.

ASLAN, D. I. *et al.* Pyrolysis reaction models of waste tires: Application of master-plots method for energy conversion via devolatilization. **Waste Management**, v. 68, p. 405-411. 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.006. Acesso em: 2 set. 2020.

AYANOĞLU, A.; YUMRUTAŞ, R. Production of gasoline and diesel like fuels from waste tire oil by using catalytic pyrolysis. **Energy**, v. 103, p. 456-468, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.155. Acesso em: 2 set. 2020.

AYANOĞLU, A.; YUMRUTAŞ, R. Rotary kiln and batch pyrolysis of waste tire to produce gasoline and diesel like fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 111, 1, p. 261-270, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.12.070. Acesso em: 2 set. 2020.

AYDIN, H.; ILKILIÇ, C. Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. **Fuel**, v. 102, p. 605-612, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.067. Acesso em: 2 set. 2020.

AYLÓN, E. *et al.* Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 210-214, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.009. Acesso em: 2 set. 2020.

AYLON, E. *et al.* Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. **Waste Management**, v. 30, p. 1220-1224, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001. Acesso em: 2 set. 2020.

AYLON, E. *et al.* Waste Tire Pyrolysis: Comparison between Fixed Bed Reactor and Moving Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 4029-4033, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie071573o. Acesso em: 2 set. 2020.

BANAR, M. *et al.* Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel). **Energy Conversion and Management**, v. 62, p. 22-30, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.03.019. Acesso em: 2 set. 2020.

BARBOOTI, M. *et al.* Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 165–170, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.05.001. Acesso em: 2 set. 2020.

BARBOOTI, M. M. Thermogravimetric and pyrolytic investigations on scrap tires. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.110, p. 419-423, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.009. Acesso em: 2 set. 2020.

BARMAN, N. S.; GHOSH, S.; De, S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier e a realistic model including tar. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 505-511, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.124. Acesso em: 2 set. 2020.

BERRUECO, C. *et al.* Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 245-253, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.007. Acesso em: 2 set. 2020.

BIČÁKOVÁ, O.; STRAKA, P. Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production. **Energy Conversion and Management**, v. 116, 15, p. 203-213, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.069. Acesso em: 2 set. 2020.

CABALLERO, J. *et al.* New Kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 806-812, 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie00042a012. Acesso em: 2 set. 2020.

CalRecovery Inc. Final Report No 1364 Environmental factors of waste tire pyrolysis, gasification, and liquefaction. 1995. Acesso em: 2 set. 2020.

CHEN, T.; ZHANG, J.; WU, J. Kinetic and energy production analysis of pyrolysis of lignocellulosic biomass using a three-parallel Gaussian reaction model. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 502-508, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.091. Acesso em: 2 set. 2020.

CHEUNG, K. *et al.* Integrated kinetics and heat flow modelling to optimize waste tyre pyrolysis at different heating rates. **Fuel processing technology**, v. 92, p. 856-863, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.028. Acesso em: 2 set. 2020.

CHOI G. G.; OH, S., KIM, J. Non-catalytic pyrolysis of scrap tires using a newly developed two-stage pyrolyzer for the production of a pyrolysis oil with a low sulfur content. **Applied Energy**, v. 170, p. 140–147, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.119. Acesso em: 2 set. 2020.

CHOI, G. G. *et al.* Total utilization of waste tire rubber though pyrolysis to obtain oil and CO2 activation of pyrolysis char. **Fuel Processing technology**, v. 123, p. 57-64, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.007. Acesso em: 2 set. 2020.

CHUMPITAZ, A. *et al.* Design and study of a pure tire pyrolysis oil (TPO) and blended with Brazilian diesel using Y-jet atomizer. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**. v. 41, p. 139-158, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s40430-019-1632-z. Acesso em: 2 set. 2020.

CHUMPITAZ, G. A. **Estudo da atomização e caracterização de injetores utilizando óleo pirolítico de pneu usado puro e em misturas com diesel**. 2016. 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

COLEMAN, H. W; STEELE, W. G. **Experimentation, Validation, and Uncertainty Analysis for Engineers**, 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 336 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 416 de 2009.** Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/. Acesso em: 2 set. 2020.

CONTRERAS, R. G. *et al.* Study of a residential boiler under start-transient conditions using a tire pyrolysis liquid (TPL)/diesel fuel blend. **Fuel**, v. 158, p. 744-752, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.046. Acesso em: 2 set. 2020.

CUNLIFFE, A. M.; WILLIAMS, P. T. Properties of chars and activated carbons derived from the pyrolysis of used tyres. **Environmental Technology**, v. 19, p. 1177-1190, 1998. Disponível em: https://doi.org/10.1080/09593331908616778. Acesso em: 2 set. 2020.

CZAJCZYNSKA, D. *et al.* Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review. **Energy**, v. 134, p. 1121-1131, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042. Acesso em: 2 set. 2020.

DAI, X. *et al.* Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized bed reactor. **Energy**, v.26, p. 385-399, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0360-5442(01)00003-2. Acesso em: 2 set. 2020.

DAUGAARD, D. E.; BROWN, R. C. Enthalpy for pyrolysis for several types of biomass. **Energy and Fuels**, v. 17, p. 934-939, 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef020260x. Acesso em: 2 set. 2020.

DIEZ, C. *et al.* Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 254-258, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.024. Acesso em: 2 set. 2020.

DIEZ, C. Pyrolysis of tyres: Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. **Waste Management**, v. 24, p. 463-469, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.11.006. Acesso em: 2 set. 2020.

DING, K. *et al.* Catalytic pyrolysis of waste tire to produce valuable aromatichydrocarbons: An analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 55-63, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.023. Acesso em: 2 set. 2020.

DOGAN, O.; ÇELIK, M. B.; OZDALYAN, B. The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions. **Fuel**, v. 95, p. 340-346, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.033. Acesso em: 2 set. 2020.

DUNG, N. *et al.* Effects of ITQ-21 and ITQ-24 as zeolite additives on the oil products obtained from the catalytic pyrolysis of waste tire. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 85, p. 338–344, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.020. Acesso em: 2 set. 2020.

EUROPEAN TYRE AND RUBBER MANUFACTURER'S ASSOCIATION. **Annual Report 2017**: Moving innovation that cares. Disponível em: www.etrma.org. Acesso em: 2 set. 2020.

FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR A. Natural gas origin, composition, and processing: a review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 34-54, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.030. Acesso em: 2 set. 2020.

FEDERAÇÃO NACIONAL DA DISTRIBUIÇÃO DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. **Anuário 2017**. Disponível em: http://www.fenabrave.org.br. Acesso em: 2 set. 2020.

FRIGO, S. *et al.* Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilization in a Diesel engine. **Fuel**, v. 116, p. 399–408, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.044. Acesso em: 2 set. 2020.

GALVAGNO, S. *et al.* Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experiment results. **Waste Management**, v. 22, p. 917-923, 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00083-1. Acesso em: 2 set. 2020.

GAMBOA, A. R. **Estudo da combustão do óleo pirolítico de pneus**. 2016. 163 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2016.

GRECA ASFALTOS. **Óleo de xisto.** Disponível em: http://www.grecaasfaltos.com.br/.

GRONLI, M.; VARHEGYI, G.; DI BLASE, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 4201-4208, 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie0201157. Acesso em: 2 set. 2020.

HASSELI, Y.; VAN OIJEN, J. A.; GOEY, L. P. H. Modeling biomass particle pyrolysis with temperature-dependent heat of reactions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, p. 140-154. 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.11.006. Acesso em: 2 set. 2020.

HELLEUR, R. *et al.* Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 813-824, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00207-2. Acesso em: 2 set. 2020.

HU, H. *et al.* The fate of sulphur during rapid pyrolysis of scrap tires. **Chemosphere**, v. 97, p. 102-107, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.037. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos out/2009-dez/2010.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2011.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2012.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2013.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2014.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2015.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2016.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2017.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2018.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Pneumáticos 2019.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

ISLAM, M. R.; HANIU, H.; BEG, A. R. Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, composition and related properties. **Fuel**, v.87, p.3112-3122, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.036. Acesso em: 2 set. 2020.

JANTARAKSA, N. *et al*. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v. 95, p. 424–434, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.003. Acesso em: 2 set. 2020.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. **Energy**, v. 32, p. 1660-1669, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.01.010. Acesso em: 2 set. 2020.

JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. **Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" — Propagation of distributions using a Monte Carlo method.** Disponível em: https://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html. Acesso em: 2 set. 2020.

JITKARNKA, S. *et al*. Influences of thermal aging on properties and pyrolysis products of tire tread compound. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, p. 269–76, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.008. Acesso em: 2 set. 2020.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure components properties from group contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, p. 233-243, 1987. Disponível em: https://doi.org/10.1080/00986448708960487. Acesso em: 2 set. 2020.

KAMINSKY, W.; MENNERICH, C.; ZHANG, Z. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 334-337, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.012. Acesso em: 2 set. 2020.

KAR, Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite. **Waste Management**, Hatay, v. 31, p. 1772-1782, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.04.005. Acesso em: 2 set. 2020.

KIM, S.; PARK, J.; CHUNG, H-D. Pyrolysis kinetics of scrap tire rubbers. I: Using DTG and TGA. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, p. 507-514, 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:7(507). Acesso em: 2 set. 2020.

KORDOGHLI, S. *et al.* Catalysts' influence on thermochemical decomposition of waste tires. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 5, p. 1560-1567, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1002/ep.12605. Acesso em: 2 set. 2020.

KORDOGHLI, S. *et al.* Impact of different catalysis supported by oyster shells on the pyrolysis of tyre wastes in a single and a double fixed bed reactor. **Waste Management**, v. 67, p. 288-297, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.001. Acesso em: 2 set. 2020.

KYARI, M.; CUNLIFFE, A.; WILLIAMS, P. T. Characterization of oils, gases and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires. **Energy & Fuels**, v, 19,

p. 1165-1173, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef049686x. Acesso em: 2 set. 2020.

LABAKI, M.; JEGUIRIM, M. Thermochemical conversion of waste tyres – A review. **Environmental science and Pollution Research**, v. 24, p. 9962-9992, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-016-7780-0. Acesso em: 2 set. 2020.

LARESGOITI, M. F. *et al.* Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 917-934, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003. Acesso em: 2 set. 2020.

LARESGOITI, M. F. *et al.* Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 55, p. 43-54, 2000. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00073-X. Acesso em: 2 set. 2020.

LEUNG, D. Y. C. *et al.* Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. **Fuel Processing Technology**, v. 79, p. 141-155, 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00109-1. Acesso em: 2 set. 2020.

LEUNG, D.; WANG, C. Kinetic modeling of scrap tire pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 13, p. 421-427, 1999. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef980124l. Acesso em: 2 set. 2020.

LI, S. Q. *et al.* Pilot-Scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 5133-5145, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie030115m. Acesso em: 2 set. 2020.

LI, W. *et al.* Derived oil production by catalytic pyrolysis of scrap tires. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 526-532, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60998-6. Acesso em: 2 set. 2020.

LINSTROM, P.J.; MALLARD, W.G. Eds., **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Disponível em: https://doi.org/10.18434/T4D303. Acesso em: 2 set. 2020.

LOPEZ, F. *et al.* Destillation of granulated scrap tires in a pilot plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 285-292, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.039. Acesso em: 2 set. 2020.

LOPEZ, G. *et al.* Influence of tire formulation on the products of continuous pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 5423-5431, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef900582k. Acesso em: 2 set. 2020.

LOPEZ, G. *et al.* Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 142, p. 523-532, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.051. Acesso em: 2 set. 2020.

LUO, S.; FENG, Y. The production of fuel oil and combustible gas by catalytic pyrolysis of waste tire using waste heat of blast-furnace slag. **Energy Conversion and Management**, v.

136, p. 27-35, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.076. Acesso em: 2 set. 2020.

MACHIN, E. B.; PEDROSO, D. T.; CARVALHO JÚNIOR, J. A. Energetic valorization of waste tires. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 306-315, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.110. Acesso em: 2 set. 2020.

MANYÀ, J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reactions model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 3, p. 434-441, 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie020218p. Acesso em: 2 set. 2020.

MARTINEZ, J. D. *et al.* Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 637-645. 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.077. Acesso em: 2 set. 2020.

MARTÍNEZ, J. *et al.* Waste tyre pyrolysis – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 179-213, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038. Acesso em: 2 set. 2020.

MCBRIDE, B. J.; ZEHE, M. J.; GORDON, S. NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species, 2002 (NASA technical report) Disponível em: https://ntrs.nasa.gov/citations/20020085330. Acesso em: 2 set. 2020.

McCREATH, C.; BEER, J. A review of drop size measurement in fuel sprays. **Applied Energy**, v. 2, p. 3-15, 1976. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0306-2619(76)90036-2. Acesso em: 2 set. 2020.

MENARES, T. *et al.* Waste tires pyrolysis kinetics and reaction mechanisms explained by TGA and Py-GC/MS under kinetically-controlled regime. **Waste Management**, v. 102, p. 21-29, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.027. Acesso em: 2 set. 2020.

MIRANDA, M. *et al.* Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study. **Fuel**, v. 103, p. 542-552, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.114. Acesso em: 2 set. 2020.

MUGELE, R.; EVANS, H. Droplet size distribution in sprays. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 1317-1324, 1951. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie50498a023. Acesso em: 2 set. 2020.

MULLINGER, P. J.; CHIGIER, N. A. The Design and Performance of Internal Mixing Multijet Twin Fluid Atomizers, **Journal of The Institute of Fuel**, v. 47, n. 43, p. 251–261, 1974.

MULLINGER, P.; JENKINS, B. **Industrial and Process Furnaces: Principles, Design and Operation**, Oxford: Elsevier Ltd, 2008. 524 p.

MURUGAN, S.; RAMASWAMY, M. C.; NAGARAJAN, G. The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines. **Waste Management**, v. 28, p. 2743-2749, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.03.007. Acesso em: 2 set. 2020.

NAMCHOT, W.; JITKARNKA, S. Catalytic pyrolysis of waste tire using HY / MCM-41 core-shell composite. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 297–306, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.009. Acesso em: 2 set. 2020.

NETO, D. C. *et al.* Proposta de uma modelagem dinâmica para a razão reserva/produção. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Campinas. **Anais** [...] Campinas: Instituto de Geociências – Departamento de Geologia e Recursos Naturais – UNICAMP, 2005.

NEVES, D. *et al.* Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 611-630, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001. Acesso em: 2 set. 2020.

NEWBERRY, M. E.; BARKER, K. M. Formation Damage Prevention Through the Control of Paraffin and Asphaltene Deposition. **Society of Petroleum Engineers,** 1985. Disponível em: https://doi.org/10.2118/13796-MS. Acesso em: 2 set. 2020.

NIKSIAR, A.; SOHRABI, M.; RAHIMI, A. correction on a published kinetic model for tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. Short communication. 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.013. Acesso em: 2 set. 2020.

NUKIYAMA, S.; TANASAWA, Y. (HOPE, E. translate). Experiments on the atomization of liquids in an air stream: reports 1 to 6. **Defense Research Board, Department of National Defense**, Ottawa, 1950.

OLAZAR, M. *et al.* Catalyst effect on the composition of tyre pyrolysis products. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2909-2916, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef8002153. Acesso em: 2 set. 2020.

POLIMIX AMBIENTAL. Disponível em: http://www.polimixambiental.com.br. Acesso em: 2 set. 2020.

PUNSUWAN, N.; TANGSATHITKULCHAI, C. Product characterization and kinetics of biomass pyrolysis in a three-zone free-fall reactor. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 6, p. 1-10, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2014/986719. Acesso em: 2 set. 2020.

QU, W. *et al.* Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2389–2395, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.014. Acesso em: 2 set. 2020.

RAJ, E. R.; KENNEDY, Z. R.; PILLAI, B. C. Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 67, p. 145-151, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.012. Acesso em: 2 set. 2020.

RAVATO. **Óleo de xisto.** Disponível em: http://www.ravato.com.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

RECICLANIP. Disponível em: http://www.reciclanip.org.br/v3/. Acesso em: 2 set. 2020.

REED, T. B.; GAUR, S. The high heat of fast pyrolysis for large particles. *In*: BRIDGWATER, A. V. *et al.* **Developments in Thermochemical Biomass Conversion**. Netherlands: Springer, 1997. p. 97-103. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_7. Acesso em: 2 set. 2020.

RODRIGUEZ, I. M. *et al.* Pyrolysis of scrap tyres. **Fuel processing Technology**, Bilbao, v. 72, p. 9-22, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00174-6. Acesso em: 2 set. 2020.

ROY, C.; CHAALA, A.; DARMSTADT, H. The vacuum pyrolysis of used tires End-uses for oil and carbon black products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, p. 201-221, 1999. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00017-0. Acesso em: 2 set. 2020.

RUDIPEL. **Óleo de xisto**. Disponível em: http://www.rudipel.com.br/. Acesso em: 2 set. 2020.

SADHAN, K.; ISAYEV, A.; KLEMENTINA, K. **Rubber Recycling**. Boca Raton: Taylor & Francys Group, 2005. 493 p.

SANAHUJA-PAREJO, O. *et al.* Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels. **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 1202-1212, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.053. Acesso em: 2 set. 2020.

SELJAC, T.; OPRESNIK, S.; KATRASNIK, T. Microturbine combustion and emission characterization of waste polymer-derived fuels. **Energy**, v. 77, p. 226-234, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.07.020. Acesso em: 2 set. 2020.

SENNECA, O. *et al.* A thermogravimetric study of nonfossil solid fuels. 1. Inert pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 653-660, 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef0102059. Acesso em: 2 set. 2020.

SENNECA, O.; SALATINO, P.; CHIRONE, R. A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres. **Fuel**, v. 78, p. 1575-1581, 1999. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00087-3. Acesso em: 2 set. 2020.

SEREFENTSE, R. *et al.* A review of the desulphurization methods used for pyrolysis oil. **Procedia Manufacturing**, v. 35, p. 762-768, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.07.013. Acesso em: 2 set. 2020.

SHARMA, A.; MURUGAN, S. Potential for using a tyre pyrolysis oil-biodiesel blend in a diesel engine at different compression ratios. **Energy Conversion and Management**, v. 93, p. 289-297, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.023. Acesso em: 2 set. 2020.

SIVA, M. *et al.* Influence of oily wastes on the pyrolysis of scrap tire. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 474-481, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.06.055. Acesso em: 2 set. 2020.

SONG, Z. *et al.* Characteristics of limonene formation during microwave pyrolysis of scrap tires and quantitative analysis. **Energy**, v. 142, p. 953-961, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.101. Acesso em: 2 set. 2020.

SONG, Z. *et al.* Effect of power level on the microwave pyrolysis of tire powder. **Energy**, v. 127, p. 571–580, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.150. Acesso em: 2 set. 2020.

TENG, H.; LI, H-C; HO, J-A. Thermogravimetric analysis on global Mass loss kinetics of Rice hull pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, 3974-3977, 1997. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie970017z. Acesso em: 2 set. 2020.

TENG, H.; WEI, Y-C. Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, 3806-3811, 1998. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie980207p. Acesso em: 2 set. 2020.

UCAR, S. *et al.* Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. **Fuel**, v.84, p.1884-1892, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.04.002. Acesso em: 2 set. 2020.

UÇAR, S.; KARAGOZ, S. Co-pyrolysis of pine nut shells with scrap tires. **Fuel**, v. 137, p. 85-93, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.082. Acesso em: 2 set. 2020.

UMEKI, E.R. *et al.* Physico-chemistry properties of fuel blends composed of diesel and tire pyrolysis oil. **Fuel**, v. 185, p. 236-242, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.092. Acesso em: 2 set. 2020.

UNDRI, A. *et al.* Upgraded fuel from microwave assisted pyrolysis of waste tire. **Fuel**, v. 115, p. 600-608, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.058. Acesso em: 2 set. 2020.

VAEZI, M. *et al.* Gasification of heavy fuel oils: a thermochemical equilibrium approach. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 878-885, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.011. Acesso em: 2 set. 2020.

VARGAFTIK, N. B.; VOLKOV, B. N; VOLJAK, L. D. International tables of the surface tension of water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 12, p. 817-820, 1983. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.555688. Acesso em: 2 set. 2020.

VESILIND, P. The Rosin-Ramler particle size distribution. **Resource Recovery and Conservation**, v. 5, p. 275-277, 1980. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0304-3967(80)90007-4. Acesso em: 2 set. 2020.

VIEIRA, F. *et al.* Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar production yield from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v. 132, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105412. Acesso em: 2 set. 2020.

VIHAR, R. *et al.* Combustion and emission formation phenomena of tire pyrolysis oil in a common rail Diesel engine. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 706-721, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.005. Acesso em: 2 set. 2020.

VYAZOVKIN, S. **Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes**. Birmingham: Springer, 2015. 247 p.

WANG, W. C. *et al.* Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 93, p. 330-338, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.056. Acesso em: 2 set. 2020.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. Global ELT Management-A global state of knowledge on collection rates, recovery routes, and Managements Methods, 2018. Disponível em: www.wbscd.org. Acesso em: 2 set. 2020.

WEY, M-Y. *et al.* The autothermal Pyrolysis of waste tires. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 45, p. 855-863, 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467415. Acesso em: 2 set. 2020.

WIGG, L. D. Drop size prediction for twin-fluid atomizers. **Journal of The Institute of Fuel**, v. 27, p. 500-505, 1964.

WILLIAMS, P.; BESLER, S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. **Fuel**, v. 74, n. 9, p. 1277-1283, 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00083-H. Acesso em: 2 set. 2020.

WILLIAMS, P. Pyrolysis of waste tyres: A review. **Waste Management**, v. 33, p. 1714-1728, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003. Acesso em: 2 set. 2020.

WILLIAMS, P. T.; BOTTRILL, R. P.; CUNLIFE, A. M. Combustion of tyre pyrolysis oil. **Trans IChemE**, v. 76, p. 291-301, part B, 1998. Disponível em: https://doi.org/10.1205/095758298529650. Acesso em: 2 set. 2020.

YANG, H. *et al.* Estimation of enthalpy of bio-oil vapor and heat required for pyrolysis of biomass. **Energy and Fuels**, v. 27, p. 2675-2686, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef400199z. Acesso em: 2 set. 2020.

YANG, J.; KALIAGUINE, S.; ROY, C. Improved quantitative determination of elastomers in tire rubber by kinetic simulation of DTG curves. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, p. 213-229, 1993. Disponível em: https://doi.org/10.5254/1.3538307. Acesso em: 2 set. 2020.

ZILIO, E. L; SANTOS, M. F. P; CAMACHO, C. F. B. Study of the compatibility model in Brazilian Petroleums. **Boletim Técnico Petrobras**, v. 46, n. 3-4, p. 247-255, 2003.

APÊNDICE A: COMPOSIÇÃO DO OPP E GPP

A.1 FRAÇÃO CONDENSÁVEL DOS VAPORES DA PIRÓLISE DE PNEUS (OPP)

A composição da fração condensável de vapores da pirólise de pneus foi obtida da informação declarada por Alvarez *et al.* (2017).

Tabela A.1 – Frações mássicas modificadas dos componentes identificados no OPP

(continua)

Componente	Fórmula	% massa		
Aromáticos		**698K**	**748K**	**848K**
Hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (HMA)				
Benzeno	C_6H_6	0,16	0,17	0,33
Tolueno	C_7H_8	0,12	0,19	1,78
Etilbenzeno	C_8H_{10}	0,20	0,22	0,61
o-Xileno	C_8H_{10}	0,79	1,06	4,66
1,3-dimetil benzeno (m-Xileno)	C_8H_{10}	0,00	0,00	0,04
Isopropilbenzeno (Cumeno)	C_9H_{12}	0,09	0,13	0,22
1,2,4-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	0,19	0,32	0,84
1-etill-2-metil-benzeno	C_9H_{12}	0,49	0,54	1,07
1-etil-3-metil-benzeno	C_9H_{12}	1,11	1,23	1,51
α-Metilestireno	C_9H_{10}	0,01	0,03	2,94
Indane	C_9H_{10}	0,10	0,18	0,42
1-etil-4-metil-benzeno	C_9H_{12}	0,00	0,00	1,03
2-propenil-benzeno (*Allybenzene*)	C_9H_{10}	0,17	0,33	0,43
Indano	C_9H_8	0,38	0,42	1,39
1,3,5-trimetil-benzeno	C_9H_{12}	0,00	0,00	3,39
1-etenil-4-metil-benzeno	C_9H_{10}	0,00	0,00	3,80
1-etenil-3-metil-benzeno	C_9H_{10}	0,00	0,00	0,47
terc-butil-benzeno	$C_{10}H_{14}$	0,00	0,00	0,44
1-metil-4-(1-metil etil)-benzeno (p-Cimeno)	$C_{10}H_{14}$	1,28	0,75	0,56
α-dimetilestireno	$C_{10}H_{12}$	1,33	1,39	5,38
1-metil-3-propil-benzeno	$C_{10}H_{14}$	0,00	0,00	0,57
5-etil-m-xileno	$C_{10}H_{14}$	0,00	0,00	1,46
1,2,3,5-tetrametil-benzeno	$C_{10}H_{14}$	0,27	0,26	2,08
5-metilindano	$C_{10}H_{12}$	0,16	0,17	0,27
3-metilindeno	$C_{10}H_{10}$	0,13	0,18	0,69
1-metilindeno	$C_{10}H_{10}$	0,00	0,00	1,21
2-metilindeno	$C_{10}H_{10}$	0,00	0,00	1,08
1,2-dimetilindano	$C_{11}H_{12}$	0,32	0,40	0,42
1,3-dimetil-1H-indeno	$C_{11}H_{12}$	0,00	0,00	1,69
1,1-dimetil-1H-indeno	$C_{11}H_{12}$	0,00	0,00	0,71
2,3-dimetil-1H-indeno	$C_{11}H_{12}$	0,00	0,00	0,38
2,4-dietil-1-metilbenzeno	$C_{11}H_{16}$	1,18	1,39	0,85
1-etil-4-(1-metil etil)-benzeno	$C_{11}H_{16}$	0,62	0,39	2,14
1-metil-3-(1-metil-2-propenil)benzeno	$C_{11}H_{14}$	0,27	0,43	0,14

Tabela A.1 – Frações mássicas modificadas dos componentes identificados no OPP

(continua)

Componente	Fórmula	% massa		
Aromáticos		**698K**	**748K**	**848K**
Hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (HMA)				
2,4,6-trimetilestireno	$C_{11}H_{14}$	0,19	0,14	0,32
1-metil-4-(1-metil-2-propenil)benzeno	$C_{11}H_{14}$	0,00	0,00	0,71
1-metil-4-(3-metil-3-butenil)benzeno	$C_{12}H_{16}$	0,00	0,00	0,29
1,2,3-trimetilindeno	$C_{12}H_{14}$	0,38	0,36	0,83
1,1,3-trimetil-1H-indeno	$C_{12}H_{14}$	0,33	0,18	0,47
1-(1,5-dimetil-4-hexenil)-4-metilbenzeno	$C_{15}H_{22}$	0,48	0,40	0,71
	Total	***10,75***	***11,28***	***48,33***
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)				
Naftaleno	$C_{10}H_{8}$	0,00	0,00	0,31
6-metil-1,2-dihidronaftaleno	$C_{11}H_{12}$	0,22	0,29	1,33
1,2,3,4-tetrahidro-1-metil-naftaleno	$C_{11}H_{14}$	0,35	0,38	1,36
3-metil-1,2-dihidronaftaleno	$C_{11}H_{12}$	0,38	0,58	1,17
2-metil-naftaleno	$C_{11}H_{10}$	0,58	0,46	0,83
1-metilnaftaleno	$C_{11}H_{10}$	0,00	0,00	0,76
1,5-dimetil-naftaleno	$C_{12}H_{12}$	0,55	0,49	0,67
1,7-dimetil-naftaleno	$C_{12}H_{12}$	0,00	0,00	0,67
Fenilbenzeno	$C_{12}H_{10}$	0,00	0,00	0,33
1,8-dimetil-naftaleno	$C_{12}H_{12}$	0,00	0,00	1,31
2,6-dimetil-naftaleno	$C_{12}H_{12}$	0,00	0,00	0,05
1,2-dihidro-2,5,8-trimetil-naftaleno	$C_{13}H_{16}$	0,32	0,26	0,31
1,2-dihidro-3,5,8-trimetil-naftaleno	$C_{13}H_{16}$	0,17	0,22	0,00
Difenilmetano	$C_{13}H_{12}$	0,00	0,00	0,39
4-metil-1,1'-bifenil	$C_{13}H_{12}$	0,42	0,46	0,43
1,6,7-trimetil-naftaleno	$C_{13}H_{14}$	0,39	0,68	0,58
2,3,6-trimetil-naftaleno	$C_{13}H_{14}$	0,79	0,71	1,30
1,4,6-trimetil-naftaleno	$C_{13}H_{14}$	0,00	0,00	0,42
1,4,5-trimetil-naftaleno	$C_{13}H_{14}$	0,00	0,00	0,31
4,6,8-trimetilazuleno	$C_{13}H_{14}$	0,00	0,00	0,14
1,2,3,4-tetrametilnaftaleno	$C_{14}H_{16}$	0,42	0,35	0,13
3,3'-dimetilbifenil	$C_{14}H_{14}$	0,00	0,00	0,24
1-metil-7-(1-metiletil)-naftaleno	$C_{14}H_{16}$	0,00	0,00	0,23
1,4-dimetil-7-etilazuleno	$C_{14}H_{16}$	0,00	0,00	0,11
1,4,5,8-tetrametilnaftaleno	$C_{14}H_{16}$	0,30	0,24	0,13
2,4'-dimetil-1,1'-bifenil	$C_{14}H_{14}$	0,00	0,00	0,20
2-metil-9H-fluoreno	$C_{14}H_{12}$	0,00	0,00	0,20
1-metil-9H-fluoreno	$C_{14}H_{12}$	0,00	0,00	0,11
9-metil-9H-fluoreno	$C_{14}H_{12}$	0,00	0,00	0,22
1,2,3,4,5,6-hexahidroantraceno	$C_{14}H_{16}$	0,00	0,00	0,37
9,10-dihidro-antraceno	$C_{14}H_{12}$	0,00	0,00	0,17
1-etil-4-fenilbenzeno	$C_{14}H_{14}$	0,00	0,00	0,13
Fenantreno	$C_{14}H_{10}$	0,00	0,00	0,14
Ledane	$C_{15}H_{26}$	0,29	0,15	0,19
1,3-difenilpropano	$C_{15}H_{16}$	0,17	0,26	0,20
1,4-dimetil-7-(1-metiletil)-azuleno (Guaiazuleno)	$C_{15}H_{18}$	0,00	0,00	0,19

Tabela A.1 – Frações mássicas modificadas dos componentes identificados no OPP

(continua)

Componente	Fórmula	% massa		
Aromáticos		**698K**	**748K**	**848K**
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)				
1-metil-2-(4-metilbenzil)benzeno	$C_{15}H_{16}$	0,00	0,00	0,38
(3,4-divinilciclohexil)benzeno	$C_{16}H_{20}$	0,14	0,18	0,05
1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenil)-azuleno	$C_{15}H_{24}$	1,10	0,79	0,00
	Total	***6,58***	***6,52***	***16,07***
Alifáticos		**698K**	**748K**	**848K**
Alcanos				
n-hexano	C_6H_{14}	0,23	0,11	0,04
Ciclohexano	C_6H_{12}	0,03	0,03	0,05
1,4-bis(metileno) ciclohexano	C_8H_{12}	0,00	0,00	0,05
1,1-dimetil-2-(2-metil-2-propenil)ciclopropano	C_9H_{16}	0,00	0,00	0,09
1-metileno-3-(1-metiletilideno)ciclopentano	C_9H_{14}	0,00	0,00	0,05
1,1-dimetil-4-metilenociclohexano	C_9H_{16}	0,01	0,15	0,06
2,2,4,4-tetrametil-pentano	C_9H_{20}	1,11	1,25	0,10
1-butenilidenociclohexano	$C_{10}H_{16}$	0,66	0,88	1,23
4-propil-heptano	$C_{10}H_{22}$	0,23	0,36	0,00
n-tridecano	$C_{13}H_{28}$	0,13	0,00	0,23
n-tetradecano	$C_{14}H_{30}$	0,00	0,00	0,27
n-pentadecano	$C_{15}H_{32}$	0,50	1,24	0,29
n-hexadecano	$C_{16}H_{34}$	0,36	0,11	0,18
2,2,4,4,6,8,8-heptametil-nonano	$C_{16}H_{34}$	0,69	0,71	0,00
n-heptadecano	$C_{17}H_{36}$	0,32	0,42	0,85
n-octadecano	$C_{18}H_{38}$	1,27	1,06	0,17
n-nonadecano	$C_{19}H_{40}$	0,30	0,15	0,19
n-eicosano	$C_{20}H_{42}$	0,43	0,14	0,10
n-heneicosano	$C_{21}H_{44}$	0,36	0,36	0,15
	Total	***6,65***	***6,98***	***4,11***
Alcenos				
2,4-dimetil-1,3-pentadieno	C_7H_{12}	0,00	0,03	0,05
1,5-dimetil-1-ciclopenteno	C_7H_{12}	0,03	0,03	0,04
2-metil-1,3,5-hexatrieno	C_7H_{10}	0,01	0,03	0,09
3-metil-1,3,5-hexatrieno	C_7H_{10}	0,04	0,06	0,09
2,3-dimetil-1-penteno	C_7H_{14}	0,01	0,01	0,09
1,3-cicloheptadieno*	C_7H_{10}	0,03	0,03	0,04
2,4,4-trimetil-1-penteno	C_8H_{16}	0,01	0,00	0,00
2,3,3-trimetil-1,4-pentadieno	C_8H_{14}	0,04	0,03	0,00
1,2-dimetil-cyclohexeno	C_8H_{14}	0,01	0,03	0,04
4-etenil-ciclohexeno*	C_8H_{12}	0,36	0,21	0,10
2,5,5-trimetil-1,3-ciclopentadieno	C_8H_{12}	0,03	0,07	0,06
1,3-dimetil-1-ciclohexeno	C_8H_{14}	0,00	0,00	0,04
1,5-dimetil-1,4-ciclohexadieno	C_8H_{12}	0,00	0,00	0,06
1,2-dimetil-4-metileno-1-ciclopenteno	C_8H_{12}	0,03	0,06	0,14
2,5-dimetil-2,4-Hexadieno	C_8H_{14}	0,00	0,00	0,05
2,4,6-octatrieno	C_8H_{12}	0,16	0,14	0,17

Tabela A.1 – Frações mássicas modificadas dos componentes identificados no OPP

(continua)

Componente	Fórmula	% massa		
Alifáticos		**698K**	**748K**	**848K**
Alcenos				
1,3,5,7-ciclooctatetraeno*	C_8H_8	0,50	0,57	1,21
3-(1-metiletil) ciclohexeno	C_9H_{16}	0,06	0,07	0,10
2,5-dimetil-3-metileno-1,5-hexadieno	C_9H_{14}	0,17	0,25	1,02
2,6-dimetil-1,3,5-heptatrieno	C_9H_{14}	0,07	0,14	0,10
2,6-dimetil-1,3,6-heptatrieno	C_9H_{14}	0,06	0,07	0,00
1,2,5,5-tetrametil-1,3-ciclopentadieno	C_9H_{14}	0,09	0,10	0,13
1,3,5,5-tetrametil-1,3-ciclohexadieno	$C_{10}H_{16}$	0,10	0,38	0,24
2,5,6-trimetil-1,3,6-heptatrieno	$C_{10}H_{16}$	0,46	0,57	0,43
5,5-dimetil-2-propil-1,3-ciclopentadieno	$C_{10}H_{16}$	0,29	0,24	2,17
2,4,6-trimetil-1,3,6-heptatrieno	$C_{10}H_{16}$	0,25	0,31	0,00
2,6-dimetil-1,6-octadieno	$C_{10}H_{18}$	0,27	0,77	0,19
2,7-dimetil-1,7-octadieno	$C_{10}H_{18}$	0,45	0,64	0,00
1-deceno	$C_{10}H_{20}$	0,06	0,17	0,86
5-metil-3-(1-metiletenil)-ciclohexeno	$C_{10}H_{16}$	0,55	0,19	0,41
3,3,6,6-tetrametil-1,4-ciclohexadieno	$C_{10}H_{16}$	0,81	0,77	1,26
2,5-dimetil-3-metileno-1,5-heptadieno	$C_{10}H_{16}$	1,14	1,21	0,00
4-metil-3-(1-metiletilideno)-1-ciclohexeno	$C_{10}H_{16}$	0,19	0,32	0,00
1-metil-4-isopropil-1-ciclohexeno	$C_{10}H_{18}$	1,11	1,31	0,00
4-metil-1-(1-metiletenil)-ciclohexeno	$C_{10}H_{16}$	0,36	0,39	0,00
3,7-dimetil-1,3,6-Octatrieno	$C_{10}H_{16}$	0,30	0,38	0,00
1,3-butadienilidenociclohexano	$C_{10}H_{14}$	0,17	0,28	0,00
2,5,5-trimetil-1,3,6-heptatrieno	$C_{10}H_{16}$	0,20	0,28	0,00
4-etil-3-etilideno-1-ciclohexeno	$C_{10}H_{16}$	0,27	0,35	0,00
1-metil-4-(1-metiletilideno)-1-ciclohexeno	$C_{10}H_{16}$	0,49	0,45	0,00
4-etil-3-etilideno-1-ciclohexeno	$C_{10}H_{16}$	0,29	0,25	0,00
5-metil-3-(1-metiletilideno)-1,4-hexadieno	$C_{10}H_{16}$	0,42	0,49	0,00
2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno	$C_{10}H_{16}$	0,55	0,54	0,00
2,4,4,6-tetrametil-2-hepteno	$C_{11}H_{22}$	1,63	1,56	0,00
1-dodeceno	$C_{12}H_{24}$	0,13	0,17	0,19
1-trideceno	$C_{13}H_{26}$	0,14	0,00	0,92
2,6,10-trimetil-1,5,9-undecatrieno	$C_{14}H_{24}$	0,68	0,74	0,09
2,3,5,8-tetrametil-1,5,9-decatrieno	$C_{14}H_{24}$	0,59	0,36	0,09
1-tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	0,00	0,00	0,14
2,3,5,8-tetrametil-1,5,9-decatrieno	$C_{14}H_{24}$	0,82	0,63	0,00
1-pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	0,66	0,49	0,29
1-hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	0,66	0,11	0,17
1-octadeceno	$C_{18}H_{36}$	0,61	0,32	1,28
2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahidro-3,5,5-trimetil-9-metileno-1H-benzociclohepteno	$C_{15}H_{24}$	0,17	0,15	0,00
	Total	***16.56***	***16,69***	***12,34***
Terpenos				
Isolimoneno	$C_{10}H_{16}$	0,01	0,07	0,20
Camfeno	$C_{10}H_{16}$	0,03	0,04	0,11
L-limoneno	$C_{10}H_{16}$	1,18	2,02	1,59

Tabela A.1 – Frações mássicas modificadas dos componentes identificados no OPP

(conclusão)

Componente	Fórmula	% massa		
Alifáticos		**698K**	**748K**	**848K**
Terpenos				
1,3,8-p-mentatrieno	$C_{10}H_{14}$	0,58	0,58	0,00
D-limoneno	$C_{10}H_{16}$	30,36	31,80	8,95
1,5,8-p-mentatrieno	$C_{10}H_{14}$	0,50	0,91	0,00
α-selineno	$C_{15}H_{24}$	0,59	0,40	0,00
Thujopsene	$C_{15}H_{24}$	1,14	0,92	0,00
Aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	0,84	0,65	0,00
α-farnesene	$C_{15}H_{24}$	0,45	0,38	0,00
	Total	***35,69***	***37,77***	***10,86***
Heteroaromáticos		**698K**	**748K**	**848K**
2-metil-tiofeno	C_5H_6S	0,03	0,04	0,00
4-hidroxi-4-metilpentanona	$C_6H_{12}O_2$	0,23	0,35	0,28
Benzotiazol	C_7H_5NS	1,46	2,14	2,31
2(3H)-benzotiazolona	C_7H_5NOS	0,17	0,11	0,00
4-etil-fenol	$C_8H_{10}O$	0,00	0,00	0,15
3-(2-butenil)-tiofeno	$C_8H_{10}S$	0,14	0,22	0,00
2,2-dimetilhexanol	$C_8H_{18}O$	0,94	0,72	0,09
Benzenopropanol	$C_9H_{12}O$	0,07	0,08	0,00
2,7-dimetil-1-benzotiofeno	$C_{10}H_{10}S$	0,26	0,17	0,37
4-terc-butilfenol	$C_{10}H_{14}O$	0,00	0,00	0,28
2,8-dimetilquinolina	$C_{11}H_{11}N$	0,82	0,64	1,32
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina	$C_{12}H_{15}N$	1,64	1,16	0,06
Difenilamina	$C_{12}H_{11}N$	0,26	0,25	0,18
3-acetil-2,5-dimetilbenzo(b)tiofeno	$C_{12}H_{12}OS$	0,13	0,22	0,32
2-fenilbenzotiazol	$C_{13}H_9NS$	0,27	0,24	0,18
4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol	$C_{14}H_{22}O$	1,15	0,99	0,31
Ácido tetradecanóico	$C_{14}H_{28}O_2$	8,42	6,42	0,00
6,11-dimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol	$C_{14}H_{24}O$	0,39	0,40	0,00
2-metil-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol	$C_{15}H_{24}O$	0,26	0,22	0,10
3,7,11-trimetil-1,6,10-dodecatrien-3-ol	$C_{15}H_{26}O$	0,29	0,17	0,00
Ácido pentadecanóico	$C_{15}H_{30}O_2$	4,01	4,12	1,28
Hexadecanenitrilo	$C_{16}H_{31}N$	0,56	0,47	0,14
4-(1,3-dimetilbutil)amino-difenilamina	$C_{18}H_{24}N_2$	0,78	0,85	0,00
Heptadecanenitrilo	$C_{17}H_{33}N$	0,00	0,00	0,27
Ácido hexadecanóico	$C_{16}H_{32}O_2$	0,00	0,00	0,15
	Total	***22,30***	***19,99***	***7,79***
Água	H_2O	***1,48***	***0,77***	***0,51***
Total		***100***	***100***	***100***

A.2 CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO DO GÁS DE PIRÓLISE DE PNEU

A reação apresentada na equação (A.1) foi assumida para calcular a composição do gás de pirólise de pneu (GPP).

$$C_{a_C}H_{a_H}O_{a_O}S_{a_S} \rightarrow \begin{matrix} n_1H_2 + n_2CO + n_3CO_2 + n_4CH_4 + n_5C_2H_4 + n_6C_2H_6 + n_7C_3H_6 + n_8C_3H_8 + \\ n_9C_4H_6 + n_{10}C_4H_8 + n_{11}C_4H_{10} + n_{12}C_5H_8 + n_{13}C_5H_{10} + n_{14}C_5H_{12} + n_{15}H_2S \end{matrix} \quad \text{(A.1)}$$

A composição do GPP foi determinada a partir da solução do sistema de equações gerado das equações (17) e (54). A equação (17) proporcionou quatro equações, correspondentes à conservação de massa das espécies elementares C, H, O e S (a presença de N foi considerado desprezível), conforme equações (A.2)-(A.5).

Carbono (C):

$$a_C = n_2 + n_3 + n_4 + 2n_5 + 2n_6 + 3n_7 + 3n_8 + 4n_9 + 4n_{10} + 4n_{11} + 5n_{12} + 5n_{13} + 5n_{14} \quad \text{(A.2)}$$

Hidrogênio (H):

$$a_H = 2n_1 + 2n_4 + 4n_5 + 6n_6 + 6n_7 + 8n_8 + 6n_9 + 8n_{10} + 10n_{11} + 8n_{12} + 10n_{13} + 12n_{14} + 2n_{15} \quad \text{(A.3)}$$

Enxofre (S):

$$a_S = n_{15} \quad \text{(A.4)}$$

Oxigênio (O):

$$a_O = n_2 + 2n_3 \quad \text{(A.5)}$$

Adicionalmente, uma equação foi adicionada, a qual envolveu o número total de mols no GPP, equação (A.6).

$$n_{total} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 + n_8 + n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12} + n_{13} + n_{14} + n_{15} \quad \text{(A.6)}$$

Por outro lado, a equação (54) proporcionou quinze equações, correspondentes aos quinze componentes assumidos para o GPP. Como exemplo, as equações para H_2, CO_2, C_2H_6, C_4H_6 e H_2S são apresentadas:

Gás hidrogênio (H_2)

$$\left(\frac{k_{H_2} \cdot \bar{g}^{o}_{f,H_2}}{R \cdot T} + \ln \frac{n_1}{n_{total}} \right) - 2\lambda_H = 0 \tag{A.7}$$

Dióxido de carbono (CO_2)

$$\left(\frac{k_{CO_2} \cdot \bar{g}^{o}_{f,CO_2}}{R \cdot T} + \ln \frac{n_3}{n_{total}} \right) - \lambda_C - 2\lambda_O = 0 \tag{A.8}$$

Etano (C_2H_6)

$$\left(\frac{k_{C_2H_6} \cdot \bar{g}^{o}_{f,C_2H_6}}{R \cdot T} + \ln \frac{n_6}{n_{total}} \right) - 2\lambda_C - 6\lambda_H = 0 \tag{A.9}$$

1,3-butadieno (C_4H_6)

$$\left(\frac{k_{C_4H_6} \cdot \bar{g}^{o}_{f,C_4H_6}}{R \cdot T} + \ln \frac{n_9}{n_{total}} \right) - 4\lambda_C - 6\lambda_H = 0 \tag{A.10}$$

Sulfeto de hidrogênio (H_2S)

$$\left(\frac{k_{H_2S} \cdot \bar{g}^{o}_{f,H_2S}}{R \cdot T} + \ln \frac{n_{15}}{n_{total}} \right) - 2\lambda_H - \lambda_S = 0 \tag{A.11}$$

O valor de *T* foi fixado segundo a temperatura de pirólise considerada, a qual esteve na faixa de 698 a 848 K, enquanto o valor do fator multiplicativo k_j foi escolhido sob o critério de não ultrapassar os limites definidos pelos dados experimentais coletados da literatura e

apresentados na Tabela 13. Os valores de k_j usados neste trabalho são apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Fatores multiplicativos utilizados no modelo de equilíbrio não estequiométrico.

Componente gasoso	**Fator multiplicativo** k_j
H_2	1,00
CO	1,00
CO_2	1,00
CH_4	-0,45
C_2H_4	0,10
C_2H_6	0,10
C_3H_6	0,10
C_3H_8	0,10
C_4H_6	0,01
C_4H_8	0,10
C_4H_{10}	0,10
C_5H_8	0,10
C_5H_{10}	0,01
C_5H_{12}	0,10
H_2S	1,00

Fonte: Elaboração própria do autor.

Os valores de $\bar{g}_f^o$ para cada um dos quinze componentes foi obtido de McBride (2002). Por conseguinte, as únicas variáveis foram o número de mols *n* e os multiplicadores de Lagrange λ_j.

APÊNDICE B: ANÁLISE DE INCERTEZA NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS DE ESTUDO

A análise de incertezas foi realizada seguindo a metodologia descrita por Coleman e Steele (2009) e a "Guide to the expression. Of uncertainty in measurement" (JCGM, 2008).

B.1 MEDIDAS DO PODER CALORIFICO SUPERIOR (*PCS*)

A bomba calorimétrica IKA C1 foi previamente calibrada com uma substância de PCS conhecido. A calibração do equipamento consistiu em realizar cinco testes com ácido benzoico. Em cada teste foi requerido pelo equipamento a massa da amostra (m), energia de ignição (i) e o *PCS* da amostra. A variável de saída do equipamento em cada teste foi a variação da temperatura (ΔT), produto da combustão do ácido benzoico. Posteriormente, o equipamento automaticamente associou os valores de m, i, PCS e ΔT $(=T_2 - T_1)$ para calcular o valor da capacidade calorifica da bomba calorimétrica (C), conforme equação (B.1).

$$C = \frac{m \cdot PCS + i}{\Delta T} \tag{B.1}$$

Um total de cinco testes de calibração foram realizados, pelo que cinco valores de C foram calculados. Esses valores são apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1 – Testes de calibração com ácido benzoico do calorímetro IKA C1

Teste de calibração	Capacidade calorífica [J/K]
1	4745
2	4744
3	4750
4	4766
5	4723

Fonte: Elaboração própria do autor.

Da tabela B.1 o valor médio e o desvio padrão amostral da média amostral da capacidade calorífica da bomba calorimétrica é calculada, sendo esses valores: 4745,6 J/K e 7,1 J/K, respectivamente. A capacidade calorífica tem consigo as incertezas associadas com a temperatura, massa, e energia de ignição, as quais permanecem como um valor fossilizado nas medidas posteriores de PCS, isto é, 7,1 J/K (b_C). Já com o valor de 4745,6 J/k inserido no

sistema IKA C1, o valor da incerteza padrão sistemática é calculado por meio de um teste preliminar. Os dados de entrada e saída do teste preliminar são apresentados na Tabela B.2.

Tabela B.2 – Dados de um teste de preliminar

Variável medida	**Valor**
Variação de temperatura (ΔT)	5,6725 K
Massa da amostra (m)	1,00870 g
Capacidade calorífica (C)	4745 J/K
Energia externa + Energia de ignição (i)	101 J

Fonte: Elaboração própria do autor.

A equação B.1, fornecida pelo manufaturador, pode ser rearranjada para calcular o PCS da amostra, conforme equação (B.2).

$$PCS = \frac{C \cdot \Delta T - i}{m} \tag{B.2}$$

A equação que vincula diferentes variáveis é conhecida como equação de redução de dados (ERD). A incerteza de cada uma das variáveis envolvidas na equação (B.2) são propagadas para a medida do *PCS*. De acordo com Coleman e Steele (2009), a incerteza padrão sistemática para o *PCS* (b_{PCS}) pode ser calculada segundo equação (B.3).

$$b_{PCS}^2 = \left(\frac{\partial PCS}{\partial C}\right)^2 \cdot b_C^2 + \left(\frac{\partial PCS}{\partial T_1}\right)^2 \cdot b_{T_1}^2 + \left(\frac{\partial PCS}{\partial T_2}\right)^2 \cdot b_{T_2}^2 + \left(\frac{\partial PCS}{\partial i}\right)^2 \cdot b_i^2 + \left(\frac{\partial PCS}{\partial m}\right)^2 \cdot b_m^2 \tag{B.3}$$

Segundo Coleman e Steele (2009), dado que as incertezas da massa (b_m), temperatura (b_{T_1} e b_{T_2}) e energia de ignição (b_i) foram substituídas pela incerteza na constante C, logo, os quatro últimos termos da equação (B.3) podem ser desconsiderados. Por conseguinte, a equação (B.3) é reduzida à equação (B.4).

$$b_{PC}^2 = \left(\frac{\Delta T}{m}\right)^2 \cdot b_C^2 \tag{B.4}$$

Os valores da Tabela B.2 e de b_C são substituídos na equação (B.4) para calcular a incerteza padrão sistemática do sistema IKA C1.

$$b_{PC} = \left[\left(\frac{5,6725}{1,00870} \right)^2 \cdot 7,1^2 \right]^{1/2} = 40 \text{ J/g}$$

Outra fonte de erro sistemático é a resolução do sistema IKA C1, contudo, esse valor resulta insignificante em relação do valor calculado acima de 40 J/g.

Para determinar a incerteza padrão global (u_{PCS}) na medida do PCS dos combustíveis de estudo, a incerteza padrão aleatória deve ser calculada, a qual resulta igual ao desvio padrão da média amostral das medidas realizadas (s_{PCS}). Posteriormente, a incerteza padrão sistemática e aleatória são combinadas conforme equação (B.5).

$$u_{PCS}^2 = b_{PCS}^2 + s_{PCS}^2 \qquad \text{(B.5)}$$

O valor de u_{PCS} calculado da equação (B.5) permite definir um intervalo de confiança para o valor real do *PCS* medido da forma:

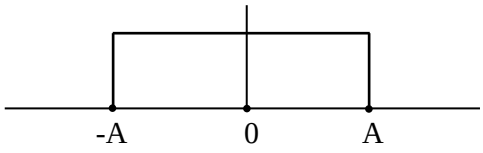
$$PCS - k \cdot u_{PCS} \leq PCS_{real} \leq PCS + k \cdot u_{PCS} \text{ ou } PCS - U_{PCS} \leq PCS_{real} \leq PCS + U_{PCS}$$

A variável k é chamada de fator de abrangência, e é determinado com um nível de confiança de 95%, segundo a recomendação da ISO GUM (JCGM, 2008). O valor de k para um nível de confiança de 95% é geralmente igual a 2, pelo que esse valor foi assumido para determinar a incerteza expandida ou global (U_{PCS}) das medidas do *PCS*. Finalmente, os resultados serão expressos como $PCS \pm U_{PCS}$.

B.2 MEDIDAS DA MASSA ESPECIFICA (ρ)

As fontes de erro sistemático no caso das medidas da massa específica derivam da precisão e resolução do instrumento. Enquanto, o erro aleatório tem sua origem na execução própria dos testes, sendo que a condição na qual é realizado um teste difere da condição anterior.

A precisão e resolução do densímetro digital DDM 2911 da *Rudolph Research Analytical* é 5×10^{-5} g/cm³ e 1×10^{-5} g/cm³, respectivamente. A função densidade de probabilidade para cada erro sistemático foi assumida retangular. Uma função densidade de probabilidade retangular possui a forma e desvio padrão ($b_{retangular}$) seguinte:



$$b_{retangular} = \frac{A}{\sqrt{3}} \tag{B.6}$$

No caso da precisão do instrumento $A_{precisão} = 5\times10^{-5}$, enquanto para a resolução $A_{resolução} = 0,5\times10^{-5}$. A escolha da metade do menor valor medido pelo densímetro digital é sustentada no fato que na realização de uma medida, o ultimo digito corresponde ao arredondamento do número decimal ao inteiro mais próximo. Por conseguinte, é valido considerar que a leitura do instrumento digital, corresponde ao valor observado no instrumento ±1/2 sua resolução.

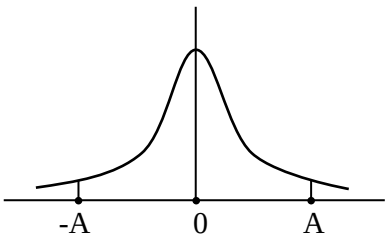
Ao combinar a incerteza padrão sistemática da precisão e resolução do densímetro digital, a incerteza padrão sistemática para o equipamento resulta:

$$b_{densídade} = \left(\frac{\left(5\times10^{-5}\right)^2}{\sqrt{3}} + \frac{\left(0,5\times10^{-5}\right)^2}{\sqrt{3}} \right)^{1/2} = 3\times10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

Posteriormente, a incerteza padrão aleatória é determinada, a qual é igual ao desvio padrão da média amostral das medidas realizadas ($s_{densidade}$). A incerteza padrão global $u_{densidade}$ é calculada como no caso do PCS. O valor do fator de abrangência (k) para um nível de confiança de 95% foi assumido igual a 2. As medidas da massa específica foram expressas como $\rho \pm k \cdot u_{densidade}$.

B.3 MEDIDAS DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA (ν)

As medidas da viscosidade cinemática dos combustíveis de estudo foram realizadas utilizando um viscosímetro capilar de Ubbelohde tipo I. A precisão desse instrumento é fornecida pelo manufaturador, declarando um valor de 0,2% da medida. Esse valor corresponde a uma incerteza fossilizada na calibração do instrumento, pelo que pode ser considerada como um erro sistemático. Contudo, o tipo de distribuição de probabilidade desse erro sistemático não é conhecido, pelo que uma distribuição normal é assumida, conforme é apresentado a seguir:



A incerteza padrão sistemática, considerando uma distribuição Gaussiana, é calculada segundo equação (B.7).

$$b_{viscosidade} = \frac{A}{t_C} \tag{B.7}$$

Sendo t_C determinado para um nível de confiança C. Um nível de confiança de 95% foi assumida, pelo que o valor de t_C, para uma distribuição Gaussiana, é 1,96. Por outro lado, o valor de A foi diferente para cada medida, pois seu valor corresponde ao 0,2% (precisão) da medida obtida (ρ), isto é, $A = \frac{0,2}{100} \cdot \rho$. Por conseguinte, o valor de $b_{gaussiana}$ resulta igual a:

$$b_{viscosidade} = \frac{0,2}{100} \cdot \frac{\rho}{t_C}$$

Por outro lado, a incerteza padrão aleatória é igual ao desvio padrão da média amostral das medidas realizadas ($s_{viscosidade}$). A incerteza padrão sistemática e aleatória são combinadas para determinar o valor da incerteza padrão global ($u_{viscosidade}$), conforme equação (B.5) para o

PCS. O valor do fator de abrangência (k) para um nível de confiança de 95% foi assumido igual a 2. As medidas da viscosidade cinemática foram expressas como $\nu \pm k \cdot u_{viscosidade}$.

B.4 MEDIDAS DA TENSÃO SUPERFICIAL (τ)

O viscosímetro de Traubé utilizado neste trabalho foi calibrado inicialmente com água, cuja tensão superficial está bem documentada. Um total de 35 testes foram realizados para calcular a constante β da equação (65). O valor médio e desvio padrão da média amostral dos 35 valores de β foi 542 mN/m.g e 2,45 mN/m.g, respectivamente. Como no caso da calibração do equipamento IKA C1, o desvio padrão dos valores de β é fossilizado como uma incerteza padrão sistemática do instrumento (b_β), a qual leva consigo a incerteza associada na medida das gotículas de água. Posteriormente, uma medida é realizada como teste preliminar para o cálculo da propagação das incertezas das variáveis envolvidas na equação (65) sobre a medida da tensão superficial.

Tabela B.3 – Dados de um teste de preliminar

Variável medida	**Valor**
Número de gotículas (*n*)	30
Massa das *n* gotículas (*m*)	4,0226 g
Constante (β)	542 mN/m.g

Aplicando o Método de Serie de Taylor, a propagação das incertezas das variáveis na equação (65) é determinada pela equação (B.8).

$$b_{tensão}^2 = \left(\frac{\partial \tau}{\partial \beta}\right)^2 \cdot b_\beta^2 + \left(\frac{\partial \tau}{\partial m}\right)^2 \cdot b_m^2 \qquad \text{(B.8)}$$

Sendo o último termo da equação (B.8) desconsiderado, pois a incerteza associada à medida da massa foi fossilizada na incerteza da constante β. Os valores na Tabela B.3 são substituídos na equação (B.8) para estimar o valor de $b_{tensão}$.

$$b_{tensão} = \left(\frac{4,0226}{30}\right) \cdot 2,45 = 0,33 \text{ mN/m}$$

Posteriormente, a medida da tensão superficial do álcool etílico (etanol 99,8%) foi realizada. O valor da tensão superficial do álcool etílico a 296 K é de 22 mN/m (VASQUEZ *et al.*,1995). O valor reportado por Vasquez *et al.* (1985) foi assumido como o valor real tensão superficial do álcool etílico, pelo que utilizando a equação (65) e o valor de 542 mN/m para β , o desvio do instrumento pode ser calculado. O desvio obtido foi de 7,37 mN/m, pelo que a equação associada ao estalagmômetro de Traubé é expressa conforme equação (B.9).

$$\gamma = 542 \cdot m - 7,37 \qquad \text{(B.9)}$$

A equação (B.9) é aplicada unicamente para o estalagmômetro de Traubé utilizado neste trabalho e fluidos distintos da água a uma temperatura de 296 K. As medidas obtidas para os combustíveis de estudo por meio da equação (B.9) levam consigo à incerteza padrão sistemática de 0,33 mN/m ($b_{tensão}$). Por outro lado, a incerteza padrão aleatória é igual ao desvio padrão da média amostral das medidas realizadas ($s_{tensão}$). A incerteza padrão sistemática e aleatória são combinadas para determinar o valor da incerteza padrão global ($u_{tensão}$), conforme equação (B.5) para o PCS. O valor do fator de abrangência (k) para um nível de confiança de 95% foi assumido igual a 2. As medidas da tensão superficial foram expressas como $\tau \pm k \cdot u_{tensão}$.

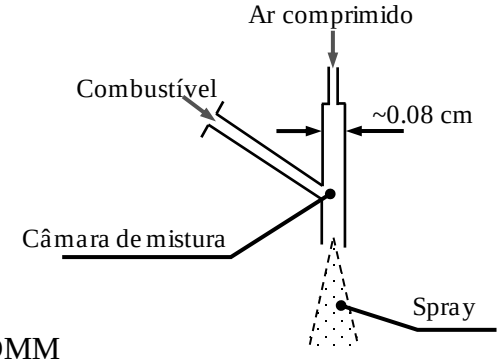
.

APÊNDICE C: DIÂMETRO MÉDIO DE MASSA E PARÂMETROS DE DISTRIBUIÇÃO

C.1 CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DE MASSA

O valor do diâmetro médio de massa (DMM) foi calculado por meio da correlação de Wigg (1964), a qual foi apresentada na equação (67).

$$DMM = \frac{200 \cdot \nu_f^{\,0,5} \cdot \left(\dot{Q}_t / PCI\right)^{0,1} \cdot \left(1+1/RAL\right)^{0,5} \cdot h^{0,1} \cdot \tau_f^{\,0,2}}{\rho_a^{\,0,3} \cdot U_a}$$



Na Tabela C.1 são apresentados os valores que foram substituídos na equação (67).

Tabela C.1 – Valores utilizados para o cálculo do DMM

Quantity	**Unidades**	**OD**	**CROPP**	**CEOPP**	**CEOPP1**	**CEOPP2**
RAL	[ ]	0,02-0,15	0,02-0,15	0,02-0,15	0,02-1,15	0,02-1,15
Viscosidade cinemática do combustível a 298 K, ν_f	[cSt]	5,93	4,04	3,39	3,78	14,45
Potência térmica do atomizador, $\dot{Q}_t$	[kJ/s]	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Tensão superficial do combustível, τ_f	[mN/m]	28,10	29,35	29,76	30,33	29,41
Poder calorífico inferior, *PCI*	[kJ/g]	45,29	42,29	42,52	41,88	41,94
Massa específica do ar a 298 K, ρ_a	[g/cm³]	$11{,}69\times10^{-4}$	$11{,}69\times10^{-4}$	$11{,}69\times10^{-4}$	$11{,}69\times10^{-4}$	$11{,}69\times10^{-4}$
Raio da câmara de mistura do atomizador, *h*	[cm]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

OD: Óleo diesel; CROPP: OPP cru; CEOPP: OPP centrifugado; CEOPP1 e CEOPP2: CEOPP exposto ao meio ambiente por três e vinte dias, respectivamente.

Por outro lado, o valor da velocidade do ar (U_a) foi calculado aplicando a teoria de fluxo compressível, segundo as condições descritas na Figura 41 e os seguintes supostos:

- O ar possui um comportamento de gás ideal
- O fluxo de ar é unidimensional e isentrópico
- A razão de calores específicos do ar é constante e igual a 1,4
- O valor de *R* para o ar é 287 J/kg.K
- O ar alcança uma condição sónica na entrada da câmara de mistura do atomizador Y-jet.

Por conseguinte, a equação (68) proporciona o seguinte resultado para U_a.

$$\left(U_a\right)_{M=1} = \sqrt{\frac{(2)(1,4)(298)(287)}{1,4+1}} = 315,9 \text{ m/s}$$

Uma vez o valor de U_a foi calculado, em seguida, a equação (67) foi aplicada para obter o DMM esperado para cada spray combustível (OD, CROPP, CEOPP, CEOPP1 e CEOPP2). Por exemplo, o DMM para os sprays de OD, CROPP, CEOPP, CEOPP1 e CEOPP2 gerados pelo atomizador Y-*jet* operando a $RAL = 0,05$, proporcionará os valores a seguir:

$$\left(DMM\right)_{OD} = \frac{200 \cdot \left(5,93\right)^{0,5} \left(50/45,29\right)^{0,1} \left[1+\left(0,05\right)^{-1}\right]^{0,5} \left(0,04\right)^{0,1} \left(28,10\right)^{0,2}}{\left(11,69\times10^{-4}\right)^{0,3} \left(315,9\right)} = 76,4 \ \mu\text{m}$$

$$\left(DMM\right)_{CROPP} = \frac{200 \cdot \left(4,04\right)^{0,5} \left(50/42,29\right)^{0,1} \left[1+\left(0,05\right)^{-1}\right]^{0,5} \left(0,04\right)^{0,1} \left(29,35\right)^{0,2}}{\left(11,69\times10^{-4}\right)^{0,3} \left(315,9\right)} = 64,0 \ \mu\text{m}$$

$$\left(DMM\right)_{CEOPP} = \frac{200 \cdot \left(3,39\right)^{0,5} \left(50/42,52\right)^{0,1} \left[1+\left(0,05\right)^{-1}\right]^{0,5} \left(0,04\right)^{0,1} \left(29,76\right)^{0,2}}{\left(11,69\times10^{-4}\right)^{0,3} \left(315,9\right)} = 58,8 \ \mu\text{m}$$

$$\left(DMM\right)_{CEOPP1} = \frac{200 \cdot \left(3,78\right)^{0,5} \left(50/41,88\right)^{0,1} \left[1+\left(0,05\right)^{-1}\right]^{0,5} \left(0,04\right)^{0,1} \left(30,33\right)^{0,2}}{\left(11,69\times10^{-4}\right)^{0,3} \left(315,9\right)} = 62,4 \ \mu\text{m}$$

$$(DMM)_{CEOPP2} = \frac{200 \cdot (14,45)^{0,5} (50/41,94)^{0,1} \left[1+(0,05)^{-1}\right]^{0,5} (0,04)^{0,1} (29,41)^{0,2}}{\left(11,69 \times 10^{-4}\right)^{0,3} (315,9)} = 121,3\ \mu\text{m}$$

Posteriormente, os outros valores de DMM para cada spray combustível podem ser calculados segundo o valor de RAL.

C.2 CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE DISTRIBUIÇÃO

Os parâmetros de distribuição foram calculados via linearização das equações (31), (38) e (42), conforme equação (C.1).

$$Y = A + BX \tag{C.1}$$

O formato para cada equação é apresentado a seguir:

a) Parâmetros de distribuição da equação Rosin-Ramler

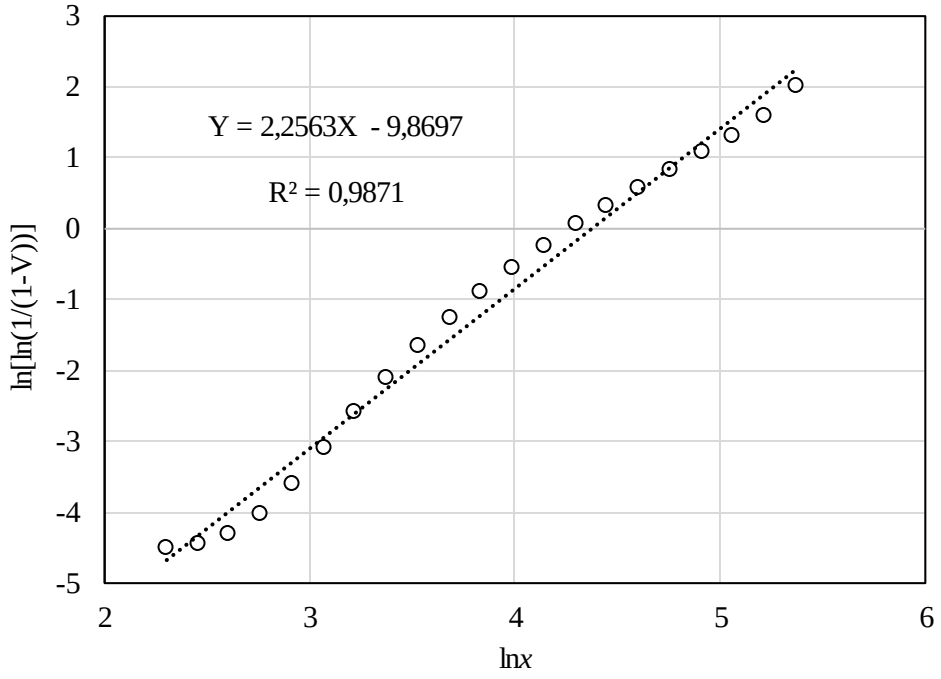
$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-V}\right) = \delta \ln\left(\frac{x}{\overline{x}}\right) = -\delta \ln \overline{x} + \delta \ln x \tag{C.2}$$

sendo:

$Y = \ln\ln\left(\frac{1}{1-V}\right)$ e $X = \ln x$.

Em seguida, os dados da Tabela 23 foram apresentados em um gráfico *X* vs *Y*, conforme Figura C.1.

Figura C.1 – Linearização da equação de Rosin-Ramler



Fonte: Elaboração própria do autor.

A inclinação da linha reta da Figura C.1 corresponde ao parâmetro de uniformidade δ da equação (C.2), isto é, $\delta = 2,256$. No caso do parâmetro característico de tamanho $\overline{x}$, o valor é calculado a partir do termo independente da equação da Figura C.1 e equação (C.2).

$$\overline{x} = \exp\left[\frac{9,8697}{2,2563}\right] = 79,38 .$$

b) Parâmetros de distribuição da equação Nukiyama-Tanasawa

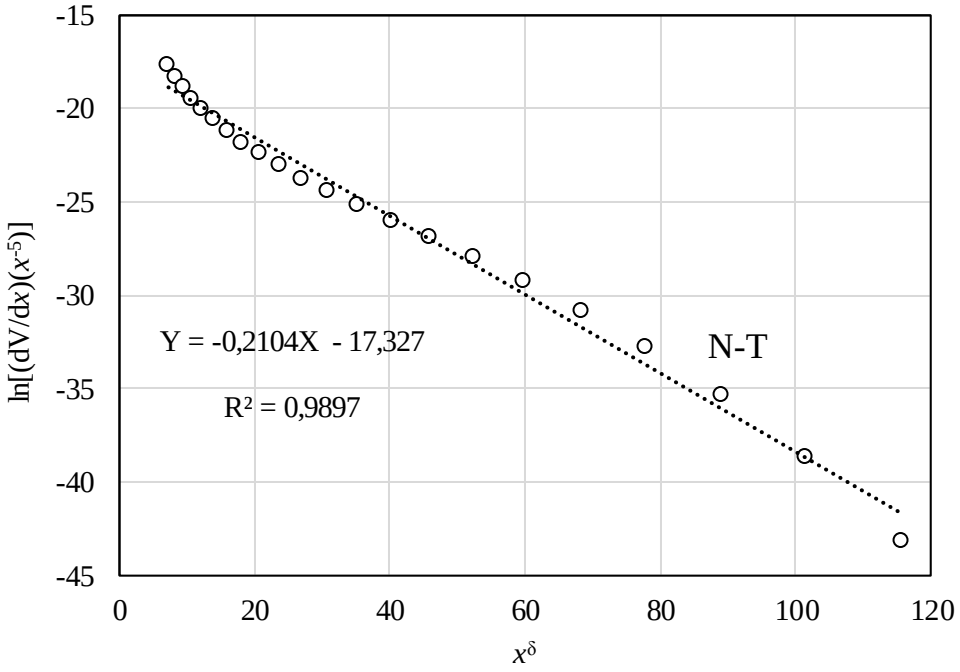
$$\ln\left(\frac{1}{x^5}\frac{dV}{dx}\right) = \ln\left[\frac{\delta b^{6/\delta}}{\Gamma\left(6/\delta\right)}\right] - bx^{\delta} \qquad \text{(C.3)}$$

sendo:

$$Y = \ln\left(\frac{1}{x^5}\frac{dV}{dx}\right) \text{ e } X = x^{\delta} .$$

Caso contrário à equação de Rosin-Ramler, o parâmetro δ foi determinado por tentativa e erro, sendo valores típicos $0 < \delta < 1$. O valor escolhido para δ foi aquele que proporcionou o menor valor de R^2 para o ajuste dos dados experimentais da Tabela 23 por meio da equação (C.3). Esse valor foi $\delta = 0,87$, cujo resultado proporcionou o gráfico *X* vs *Y* apresentado na Figura C.2

Figura C.2 – Linearização da equação de Nukiyama-Tanasawa



Fonte: Elaboração própria do autor.

A inclinação da linha reta da Figura C.2 corresponde ao parâmetro b da equação (C.3), isto é, $b = 0,2104$, sendo determinados os ambos parâmetros b e δ da equação de distribuição de Nukiyama-Tanasawa.

c) Parâmetros de distribuição da equação Log-Normal

Da equação (43) é percebido que a média μ e desvio padrão σ são igual a zero e $1/\delta\sqrt{2}$, respectivamente. Por conseguinte, pode-se rescrever conforme equação (C.4).

$$V = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\delta y\sqrt{2}} e^{-\frac{1}{2}t^2} dt = \Phi\left(\frac{y-\mu}{\sigma}\right) = \Phi\left(\delta\sqrt{2}y\right) = \Phi(Z) \qquad \text{(C.4)}$$

sendo $t = \delta y\sqrt{2}$.

Posteriormente, a função inversa de Φ, isto é, Φ^{-1} foi aplicada para devolver os valores de *Z*, correspondentes à distribuição Normal de $\mu = 0$ e $\sigma = 1/\delta\sqrt{2}$. Em seguida, a equação (C.4) se transformou na equação (C.5).

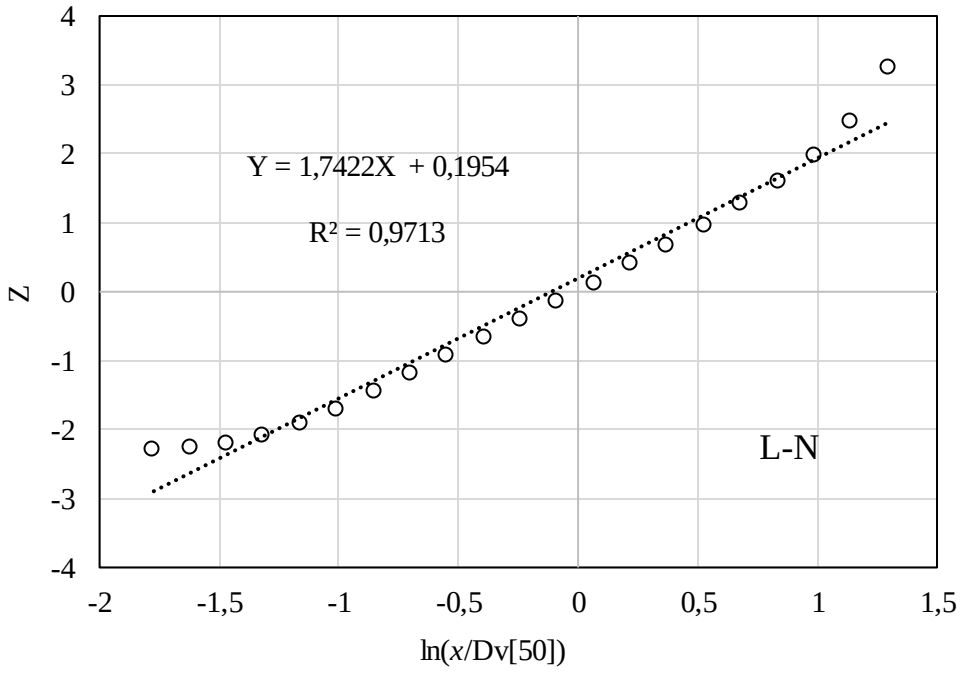
$$\Phi^{-1}[V] = Z = \left(\delta\sqrt{2}\right) y \qquad \text{(C.5)}$$

sendo:

$Y = Z$ e $X = y$.

Finalmente, os valores da Tabela 23 e a equação (C.5) são utilizados para obter a Figura C.3

Figura C.3 – Linearização da equação de Log-Normal



Fonte: Elaboração própria do autor.

A inclinação da linha reta da Figura C.3 corresponde a $\left(\delta\sqrt{2}\right)$ da equação (C.5). Em consequência, o valor do parâmetro δ resultou igual a:

$$\delta = \frac{1,7422}{\sqrt{2}} = 1,232$$

d) Parâmetros de distribuição da equação Limite Superior

No caso dos parâmetros de distribuição Limite-Superior, os valores foram obtidos da substituição direta dos valores da Tabela 23, correspondentes a Dv[10], Dv[50] e Dv[90], nas equações (48) e (49). Assim, os valores para x_m e a resultaram:

$$x_m = 58,92\left\{\frac{58,92\left[117,21+27,92\right]-2(117,21)(27,92)}{58,92^2-117,21(27,92)}\right\} = 594,37$$

$$a = \frac{594,37-58,92}{58,92} = 9,09$$

De forma similar à linearização da distribuição Log-Normal, o parâmetro δ foi calculado a partir da inclinação da linha reta que representaram os dados da Tabela 23 linearizados. O valor obtido para δ resultou igual a:

$$\delta = \frac{0,394}{\log\left[\frac{117,21(594,37-58,92)}{58,97(594,37-117,21)}\right]} = 1,130$$