

ALEXANDER ALBERTO RODRIGUEZ GAMBOA

ESTUDO DA COMBUSTÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS

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

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr
Co-orientadora: Dra. Ana Maura Araujo Rocha

Guaratinguetá - SP
2016

ALEXANDER ALBERTO RODRIGUEZ GAMBOA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Bótelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


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


Prof. Dr. IVONETE ÁVILA
UNESP-FEG


Prof. Dr. MARCO ANTONIO ROSA DO NASCIMENTO
UNIFEI

G192e	<p>Gamboa, Alexander Alberto Rodriguez Estudo da combustão do óleo pirolítico de pneus / Alexander Alberto Rodriguez Gamboa – Guaratinguetá, 2016. 166 f. : il. Bibliografia: f. 140-152</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016. Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior. Coorientadora: Dr^a Ana Maura Araujo Rocha</p> <p>1. Combustão 2. Pneus – Reaproveitamento 3. Pirolise I. Título</p> <p>CDU 662.611(043)</p>
-------	--

DADOS CURRICULARES

ALEXANDER ALBERTO RODRIGEZ GAMBOA

NASCIMENTO 05.08.1990 – TRUJILLO/PERÚ

FILIAÇÃO Luisa Francia Gamboa Rodriguez
Manglio Cornelio Rodriguez Vasquez

2009/2013 Curso de Graduação
Engenharia Mecânica – Universidad Nacional de Trujillo

Este trabajo es dedicado a mi familia por su apoyo continuo, y especialmente a mi madre Luisa por su fuerza y valentía.

AGRADECIMENTOS

A minha família, pelo apoio incondicional durante todo este tempo.

Ao meu orientador, o Dr. João A. de Carvalho Jr, pela oportunidade brindada.

À minha co-orientadora, a Dra. Ana M. Araujo R., e ao Dr. Anton S. Veríssimo pela ajuda e orientação durante a execução dos testes experimentais.

Ao pessoal do INPE do Laboratório de Combustão e Propulsão.

À Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, por me acolher em suas salas de estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Às pessoas que me brindaram de seu tempo e conhecimentos, meu professor o Eng. Guillermo Quevedo, e amigos, Andrés, Adriana, Edson e Carlos.

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

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com a finalidade de avaliar a combustão do óleo pirolítico, obtido a partir de pneus inservíveis, tendo sido levadas em consideração as viabilidades energética e ambiental para seu emprego como combustível alternativo, em um processo de combustão convencional. A primeira etapa consistiu em uma revisão da literatura sobre a grande quantidade de pneus inservíveis gerados no mundo e as principais rotas de disposição destes, a fim de ressaltar a relevância do estudo do óleo pirolítico de pneus (OPP) como uma alternativa de solução energética e ambiental. Assim como, verificaram-se suas principais propriedades físico-químicas, que fazem deste, um atrativo combustível alternativo. Posteriormente, foi desenvolvido um modelo de equilíbrio químico utilizando o método de minimização da energia livre de Gibbs para obter uma estimativa da formação e emissão dos principais produtos da combustão do OPP. Neste, foram avaliadas as concentrações dos produtos da combustão da mistura de óleo pirolítico de pneus e óleo diesel, focando-se principalmente na influência promovida pelas emissões de SO_2 ao se aumentar a concentração do óleo diesel na mistura. Os testes experimentais foram realizados utilizando uma câmara de combustão de paredes não isoladas, constituída de dois módulos desmontáveis. Foi empregado nestes testes um queimador, no qual foi montado um *swirler* axial de pás móveis que permitiu avaliar a influência do ângulo das pás do *swirler* sobre as concentrações dos produtos da combustão (CO , CO_2 , NO_x e O_2). Um problema crucial foi a elevada formação e deposição de material particulado, o que conduziu os experimentos a algumas paradas durante os testes, devido ao entupimento reiterativo do bico injetor e do filtro do compressor, utilizado na exaustão. Os resultados evidenciaram a viabilidade do uso do OPP como combustível alternativo, utilizando-se apenas um atomizador comercial tipo *pressure swirl* para sua atomização. A chama ficou estável para valores de razão de equivalência abaixo de 0,92. Além disso, as emissões de CO , CO_2 e NO_x foram comparáveis com aquelas obtidas por outros pesquisadores que queimaram óleo diesel.

PALAVRAS CHAVE: Pneus inservíveis, óleo pirolítico, combustão e equilíbrio químico.

RODRIGUEZ, G. A. A. **Study of combustion of tyre pyrolytic oil.** 2016. 163 f. Dissertation (Degree of Master of Science in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016

ABSTRACT

This study was conducted in order to evaluate the combustion of pyrolytic oil derived from waste tires, for which the energy and environmental feasibility of its use as an alternative fuel in a conventional combustion process were considered. The first stage consisted in a review of literature about the large amount of waste tires generated in the world and the main disposal routes of them, to highlight the relevance of the study of tyre pyrolytic oil (TPO) as an alternative energy and environmental solution. Also, its main physico-chemical properties that make it an attractive alternative fuel was verified. After that, a chemical equilibrium model using the Gibbs free energy minimization method to obtain an estimate of the formation and emission from the main combustion products of TPO was developed. At this, the concentrations of the combustion products of the blend between tyre pyrolytic oil and diesel fuel were assessed mainly focused on the promoted influence by SO₂ emissions with the increase of diesel fuel in the mixture. The experiments were carried out using a combustion chamber of non-isolated walls that consisted of two removable modules. A burner was used in the experiments, which was mounted an axial swirler of movable blades that allowed to assess the influence of the swirler blades angle on concentrations of combustion products (CO, CO₂, NO_x and O₂). A crucial issue was the elevated formation and deposition of particulate matter, which led the experiments a few stops during the tests, due to reiterative clogging the nozzle and compressor filter used in the exhaust. The results showed the viability of the TPO's use as an alternative fuel, using only a commercial type atomizer pressure swirl for its atomization. The flame was stable for the equivalence ratio values below 0.92. Furthermore, emissions of CO, CO₂ and NO_x were comparable with those obtained by other researchers who burned diesel fuel.

KEYWORDS: Tyres, pyrolytic oil, combustion, Gibbs and chemical equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fábricas de pneus, centros de pesquisa e desenvolvimento e sedes dos países membros da ETRMA.....	22
Figura 2.2 - Pneus produzidos no Brasil desde o ano 2006 até 2014.....	23
Figura 2.3 - Utilização dos resíduos de Pneus.....	29
Figura 2.4 - Pneus inservíveis gerados por ano em unidades de milhões	34
Figura 3.1 - Processo da pirólise do pneu como uma reação elementar.....	37
Figura 4.1 - Modelos de combustão de grupo	44
Figura 4.2 - Estabilização da chama por escoamento rotativo	46
Figura 4.3 - Esquema genérico de um <i>swirler</i> axial	47
Figura 4.4 - Problemas ambientais gerados pelos NO _x : a) smog fotoquímico e b) chuva ácida...	50
Figura 4.5 - Formação e destruição de fuligem em chamas em jato laminar	57
Figura 6.1 - Frações molares em base seca de CO ₂ , CO, O ₂ , H ₂ , N ₂ e temperatura de chama adiabática da combustão do OPP utilizando ar pré-aquecido a 100 e 200 °C.....	71
Figura 6.2 - Frações molares em base seca de NO, N, OH, H, O e SO ₂ da combustão do OPP utilizando ar pré-aquecido a 100 e 200 °C.	72
Figura 6.3 - Frações molares em base seca de CO ₂ , CO, O ₂ , H ₂ , N ₂ e temperatura de chama adiabática da combustão do OPP, OPPBE e OD.	74
Figura 6.4 - Frações molares em base seca de NO, N, OH, H, O e SO ₂ da combustão do OPP, OPPBE e OD.....	75
Figura 6.5 - Frações molares em base seca de CO ₂ , CO, O ₂ , H ₂ , N ₂ e temperatura de chama adiabática da combustão da mistura de OPP nas proporções volumétricas de 10, 30, 50, 70 e 90 % com OD.	78
Figura 6.6 - Frações molares em base seca de NO, SO ₂ e OH da combustão da mistura de OPP nas proporções volumétricas de 10, 30, 50, 70 e 90 % com OD.....	79

Figura 6.7 - Frações molares em base seca de N, O e H da combustão da mistura de OPP nas proporções volumétricas de 10, 30, 50, 70 e 90% com OD.....	80
Figura 6.8 - Frações molares em base seca de SO ₂ em função da fração volumétrica de OD na mistura OPP-OD em diferentes razões de equivalência.....	81
Figura 6.9 - Limite máximo da concentração de SO ₂ nos produtos da combustão, em base seca, corrigido com 3 % de O ₂ , em conformidade com o CONAMA.....	82
Figura 7.1 - Amostra de óleo pirolítico de pneus.	85
Figura 7.2 - Medidor de diâmetro médio de gotas da Malvern-Spraytec.....	86
Figura 7.3 - Arranjo experimental para análise do spray de óleo pirolítico.	86
Figura 7.4 - Esquema experimental do equipamento de combustão	88
Figura 7.5 - Diagrama esquemático do arranjo experimental	89
Figura 7.6 - Fotografia do arranjo experimental.....	90
Figura 7.7 - Desenho dos dois módulos da câmara de combustão	92
Figura 7.8 - <i>Swirler</i> axial de pás variáveis	93
Figura 7.9 - Esquema do distribuidor de ar com sistema de ancorador de chama.	93
Figura 7.10 - Lança central com bico injetor acoplado	94
Figura 7.11 - Bico injetor e spray de OPP	95
Figura 7.12 - Painel de controle.....	96
Figura 7.13 - Rotâmetro digital e manômetro da linha de suprimento de combustível.	97
Figura 7.14 - Filtro regulador de ar de combustão	98
Figura 7.15 - Rotômetros para medir a vazão do ar de combustão do OPP (esquerda), gás natural (centro) e a vazão do gás natural (direita).....	98
Figura 7.16 - By-pass na linha de exaustão com válvula gaveta.....	99
Figura 7.17 - Compressor radial usado na exaustão.....	100
Figura 7.18 - Esquema e fotografia da sonda de captação de gases.....	101

Figura 7.19 - Esquema do sistema de medição.	103
Figura 7.20 - Painéis do sistema de medição de gases	103
Figura 7.21 - Chama de óleo pirolítico de pneus, razão de equivalência de 0,53 e ângulo de pá do <i>swirler</i> de 65 graus sexagesimais.	107
Figura 7.22 - Bico injetor antes e depois de realizar um teste com óleo pirolítico de pneus	107
Figura 7.23 - Visor de quartzo coberto de fuligem ao final de um teste.	108
Figura 7.24 - Depósitos de fuligem sobre (a) sonda coletora de gases e (b) cotovelo da linha de exaustão	109
Figura 7.25 - Filtro do compressor entupido.	109
Figura 7.26 - Interior da câmara de combustão (a) antes e (b) depois dos testes experimentais.	110
Figura 7.27 - Medidas das frações molares, em base seca, do NO _x corrigidas para 15 % de O ₂ , para ângulos de pá do <i>swirler</i> axial de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.....	113
Figura 7.28 - Medidas das frações molares, em base seca, do CO corrigidas para 15 % de O ₂ , para ângulos de pá do <i>swirler</i> axial de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.....	113
Figura 7.29 - Temperatura de chama adiabática da combustão do OPP calculado por um modelo de equilíbrio químico adiabático sem pré-aquecimento do ar.	115
Figura 7.30 - Fração molar, em base seca, do NO corrigida para 15 % de O ₂ , formado a partir do teor de nitrogênio do OPP.	116
Figura 7.31 - Emissões de CO medidos nos testes experimentais para ângulos de pá do <i>swirler</i> de 70, 50 e 30 graus sexagesimais comparados com os preditos por um modelo de equilíbrio químico adiabático.	120
Figura 7.32 - Medidas das frações molares, em base seca, de CO ₂ corrigidas para 15% de O ₂ , para ângulos de pá do <i>swirler</i> axial de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.....	121
Figura 7.33 - Medidas das frações molares não corrigidas de CO ₂ , para ângulos de pá do <i>swirler</i> axial de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.	122

Figura 7.34 - Emissões de CO ₂ , não corrigidos, medidos nos testes experimentais para os ângulos de pá do <i>swirler</i> de 70, 50 e 30 graus sexagesimais, comparados com os preditos por um modelo de equilíbrio químico adiabático.....	123
Figura 7.35 - Temperatura de exaustão em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do <i>swirler</i> de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.....	125
Figura 7.36 - Energia perdida por unidade de tempo na câmara de combustão em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do <i>swirler</i> de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.....	126
Figura 7.37 - Energia liberada por unidade de tempo na câmara de combustão em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do <i>swirler</i> de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.....	127
Figura 7.38 - Número de swirl em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do <i>swirler</i> de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.....	128
Figura 7.39 - Emissões de NO _x em função do número de <i>swirl</i> para diferentes razões de equivalência.	129
Figura 7.40 - Emissões de CO em função do número de <i>swirl</i> para diferentes razões de equivalência.	131
Figura 7.41 - Emissões de CO ₂ não corrigidas em função do número de <i>swirl</i> para diferentes razões de equivalência	132
Figura 7.42 - Comparação entre as frações molares de CO ₂ corrigidos, calculadas pelo modelo de equilíbrio químico e as medidas experimentalmente.....	134

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 2.1 - Três principais modelos que controlam os resíduos de pneus	26
Tabela 2.1 - Uso de resíduos de pneus como TDF	32
Tabela 3.1 - Distribuição das proporções dos produtos: óleo, gás e carvão, do processo de pirólise de pneus inservíveis	37
Tabela 3.2 - Composição do óleo pirolítico de pneus (OPP) e do óleo diesel (OD)	39
Tabela 3.3 - Propriedades do óleo pirolítico de pneus (OPP) e óleo diesel (OD)	39
Tabela 4.1 – Dados relativos ao efeito mutagênico de alguns HPAs	56
Tabela 6.1 - Composição e algumas propriedades do óleo pirolítico de pneus (OPP)	66
Tabela 6.2 - Composição elementar do OPPBE e OD	67
Tabela 6.3 - Propriedades físicas do OPPBE e do OD	67
Tabela 6.4 – Limites de emissões de poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor da combustão externa de óleo combustível.	82
Tabela 7.1 – Medidas das concentrações das espécies inorgânicas no OPP	84
Tabela 7.2 - Especificações técnicas do sistema “Spraytec”	85
Tabela 7.3 - Diâmetro Médio de Sauter (DMS) do spray do OPP injetado a 0,69 Mpa de pressão e 25 °C para diferentes distâncias entre laser e injetor.	87
Tabela 7.4 - Especificações do bico injetor Steinen, tipo pressure <i>swirl</i>	94
Tabela 7.5 - Especificações do módulo SIDOR para medição da fração molar de CO ₂ e CO. ...	102
Tabela 7.6 - Especificações do módulo OXOR-P para medição da fração molar de O ₂	102
Tabela 7.7 - Especificações do analisador de gases Rosemount.	102
Tabela 7.8 – Emissões de NO _x da combustão do óleo pirolítico de pneus em [ppm]	118
Tabela 7.9 – Emissões de CO ₂ , CO, NO _x , em base seca, da queima do óleo diesel, utilizando um atomizador tipo Y jet.	124

LISTA DE SÍMBOLOS

a_i	Atividade química	[]
b_{ji}	Número de mols do elemento químico nos produtos	[g]
c	Coefficiente Glenn NASA	
G	Energia livre de Gibbs	[kJ]
\bar{g}_i	Energia livre de Gibbs molar	[kJ/mol]
H	Entalpia absoluta	[kJ]
\bar{h}_T^o	Entalpia molar no estado padrão	[kJ/mol]
$\bar{h}_{f,T}^o$	Entalpia molar de formação no estado padrão	[kJ/mol]
\mathcal{L}	Função de Lagrange	
m_i	Massa da espécie química	[g]
n_{arest}	Número de mols do ar estequiométrico	[mol]
n_i	Número de mols da espécie química.	[mol]
n_{N_2-est}	Número de mols do nitrogênio estequiométrico	[mol]
n_{O_2-est}	Número de mols do oxigênio estequiométrico	[mol]
n_T	Número de mols totais	[mol]
P	Pressão	[kPa]
PCS	Poder calorífico superior	[MJ/kg]
PM	Peso molecular	[gr/mol]
R	Constante universal dos gases	[kJ/mol.K]
\bar{s}_i^o	Entropia molar da espécie química no estado padrão	[kJ/mol.K]
T	Temperatura	[K]
x_i	Número de mols da espécie química na molécula de combustível	[mol]
% X	Porcentagem em massa do elemento químico no combustível	[]
z	Variável independente da função de Lagrange	
γ	Razão dos mols do nitrogênio e do oxigênio contidos num mol de ar	[]

Letras Gregas

α	Fases presentes no sistema
ϕ	Razão de equivalência
λ	Multiplicador de Lagrange

Lista de abreviaturas e siglas

ANIP	Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos
ABIDIP	Associação Brasileira de Importadores e Distribuidores de Pneus
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
ETRMA	<i>European Tyre & Rubber Industry Manufacturers' Association</i>
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
OPP	Óleo pirolítico de pneus
OPPBE	Óleo pirolítico de pneus de baixo enxofre
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
TDF	Combustível Derivado de Pneus
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WBCSD	<i>World Business Council for Sustainable Development</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 ESTADO ATUAL DA SITUAÇÃO DOS PNEUS PRODUZIDOS E DESCARTADOS NO MUNDO.....	21
2.1 PRODUÇÃO DE PNEUS NO MUNDO.....	21
2.2 GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE PNEUS.....	23
2.3 LEGISLAÇÕES	24
2.4 RECUPERAÇÃO E ELIMINAÇÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS	27
2.5 ROTAS DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS DE PNEUS	29
3 ÓLEO COMBUSTÍVEL A PARTIR DE PNEUS INSERVÍVEIS.....	35
3.1 PIRÓLISE	35
3.2 PIRÓLISE DE PNEUS	35
3.3 ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS INSERVÍVEIS	38
4 COMBUSTÃO DE LÍQUIDOS	41
4.1 MODELOS DE COMBUSTÃO DE LÍQUIDOS	43
4.2 ESTABILIZAÇÃO DA CHAMA	45
4.3 FORMAÇÃO DE POLUENTES.....	49
4.3.1 Óxidos de Nitrogênio (NO _x).....	50
4.3.2 Óxidos de Enxofre (SO _x)	55
4.3.3 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) e fuligem.....	56
4.3.4 Monóxido e dióxido de Carbono (CO e CO ₂)	59
4.3.5 Compostos Orgânicos Voláteis (COVs).....	60
5 MÉTODO DA MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS.....	61
5.1 UTILIZAÇÃO DO MÉTODO NOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO.....	61
6 ESTUDO TEÓRICO DA COMBUSTÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS	65
6.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE EQUILÍBRIO.....	65
6.1.1 Fórmula química do combustível	66

6.1.2 Entalpia de formação	68
6.1.3 Produtos obtidos no processo de combustão	69
6.2 RESULTADOS DO ESTUDO TEÓRICO DA COMBUSTÃO DO	
ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS.....	70
6.2.1 Resultados do estudo teórico da combustão do OPP à pressão constante com pré-aquecimento do ar da combustão.	71
6.2.2 Resultados do estudo teórico da combustão do OPP, OPPBE e OD à pressão constante, sem pré-aquecimento do ar de combustão.....	74
6.2.3 Resultados do estudo teórico da combustão da mistura OPP–OD em diferentes proporções volumétricas para um processo à pressão constante e sem pré-aquecimento do ar de combustão	77
7 ESTUDO EXPERIMENTAL DA COMBUSTÃO DO ÓLEO	
PIROLÍTICO DE PNEUS	83
7.1 CARATERIZAÇÃO DO ÓLEO PIROLITICO DE PNEUS.....	83
7.2 DESCRIÇÃO DO ARRANJO EXPERIMENTAL	87
7.3 DESCRIÇÃO DE ELEMENTOS DO ARRANJO EXPERIMENTAL	91
7.3.1 Câmara de combustão	91
7.3.2 Linha de suprimento de combustível	95
7.3.3 Linha de suprimento de ar de combustão	97
7.3.4 Linha de exaustão	99
7.3.5 Sistema de medição de gases	100
7.4 ORGANIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	104
7.5 EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS	105
7.6 PROBLEMAS DECORRENTES DA QUEIMA DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS...	106
7.7 RESULTADOS DO ESTUDO EXPERIMENTAL DA COMBUSTÃO DO OPP	111
7.7.1 Efeito do coeficiente de excesso de ar	112
7.7.1.1 Emissões de NO _x e CO.....	112
7.7.1.2 Emissões de CO ₂	120
7.7.1.3 Calor perdido na câmara de combustão	125
7.7.2 Efeito do número de <i>swirl</i> (S')	128
7.7.2.1 Emissões de NO _x	129

7.7.2.2 Emissões de CO e CO ₂	130
7.7.3 Carbono do combustível sem reagir na combustão do OPP	133
8 CONCLUSÕES.....	136
Referências	140
APÊNDICE I.....	152
I.1 EQUAÇÕES EMPÍRICAS PARA O AJUSTE DE FUNÇÕES TERMODINÂMICAS	152
I.2 SISTEMA DE EQUAÇÕES OBTIDO NO MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO	155
APÊNDICE II	164
II. 1 MEDIDAS CORRESPONDENTES AO ÂNGULO DE PÁ DO <i>SWIRLER</i> DE 70°	164
II. 2 MEDIDAS CORRESPONDENTES AO ÂNGULO DE PÁ DO <i>SWIRLER</i> DE 50°	165
II. 3 MEDIDAS CORRESPONDENTES AO ÂNGULO DE PÁ DO <i>SWIRLER</i> DE 30°	166

1 INTRODUÇÃO

As fontes de energia, recurso necessário para movimentar as atividades do planeta, durante muito tempo têm sido focalizadas no uso de recursos esgotáveis, como o petróleo e seus derivados, causando uma dependência energética dos mesmos. A crise mundial do petróleo de 1973 promoveu a procura por novas fontes energéticas, e no caso do Brasil, em 1975 foi inaugurado o Programa Nacional do Álcool, “PROALCOOL”, com a finalidade de se produzir álcool como combustível alternativo.

Atualmente, a preocupação mundial a este respeito não é apenas energética, mas também ambiental, pelo grande aumento de consumo de bens e serviços, os quais exigem o uso de recursos que envolvem a geração de produtos secundários, os quais promovem a degradação do meio ambiente.

A cada ano, aproximadamente entre 1 e 1,4 bilhões de pneus são produzidos no mundo e, quase esta mesma quantidade é disposta como resíduo (FRIGO et al., 2014). Além do aumento notável do número de veículos em todo o planeta, a falta de mecanismos técnicos e econômicos, faz com que os pneus usados sejam considerados um problema sério, quando se trata de eliminação de resíduos, (MARTÍNEZ et al., 2013) cuja destinação vai desde a criação de recifes artificiais até o uso de processos criogênicos.

A natureza química complexa dos pneus faz com que seja difícil reciclá-los. O principal componente dos pneus é um polímero reticulado (cross-linked), e, portanto não é nem fundível nem solúvel e, conseqüentemente, não pode ser remodelado em outras formas sem degradação grave (ABDUL-RAOUF, 2010). A pirólise e a gaseificação apresentam-se como tecnologias de reciclagem, as quais convertem resíduos em energia útil por métodos termoquímicos.

A pirólise de pneus usados produz três produtos de valor agregado: hidrocarbonetos líquidos (óleo pirolítico), compostos gasosos (pirogás) e carvão (ROMBALDO, 2008). A produção de óleo pirolítico de pneus tem ganhado impulso nos últimos cinco anos em todo o mundo. Plantas piloto têm sido instaladas com capacidade de produção na faixa de 5-20 toneladas por dia, em

países como a China, Índia, Canadá, França, Itália e Espanha (SHARMA & MURUGAN, 2013). Porém, no Brasil a tecnologia de pirólise é uma novidade em termos de

implementação, sendo verificada a existência de só uma unidade piloto com uma capacidade de 100 kg/h, localizada na Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP (AMBIENTE BRASIL, 2015).

Muitas pesquisas têm sido feitas na utilização do óleo pirolítico como combustível, ou misturas deste com outros combustíveis, por possuir propriedades parecidas com o diesel. Os principais estudos se referem à sua utilização como combustível em fornos (WILLIAM et al., 1998), caldeiras (CONTRERAS, 2015) e motores de ignição por compressão (FRIGO et al., 2014; MURUGAN et al., 2008; MURUGAN et al., 2009; SHARMA; MURUGAN, 2013; MARTINEZ et al 2014; DOGAN, 2012). Porém, por este ter um baixo número de cetanos, de 20-30 (SHARMA; MURUGAN, 2013), usualmente é misturado com o óleo diesel ou biodiesel, os quais apresentam valores maiores de cetano, em comparação ao OPP.

Este trabalho tem como objetivo estudar a combustão do óleo pirolítico, obtido de pneus inservíveis, suas emissões e impulsionar o uso deste combustível na utilização de equipamentos térmicos. Objetiva ainda, promover seu sustento energético e ambiental, a fim de aumentar sua produção e possibilitar o uso de tecnologias de reciclagem que deem destinação ambientalmente correta aos pneus usados, conforme legislação dos organismos ambientais competentes, contribuindo desta forma, com a diminuição da poluição e sustentabilidade do planeta.

Para alcançar os objetivos propostos foi realizado um levantamento bibliográfico do estado atual da produção de pneus, e sua destinação após ter terminado seu tempo de vida útil, a fim de evidenciar os problemas referentes à grande quantidade de pneus inservíveis dispostos como resíduos. Posteriormente, um estudo teórico e experimental da combustão do óleo pirolítico de pneus foi realizada, podendo assim, o trabalho ser dividido em duas etapas.

A primeira etapa consistiu no desenvolvimento de um modelo de equilíbrio químico utilizando o método de minimização da energia livre de Gibbs, o qual pode auxiliar na estimativa e na tendência idealizada da formação e emissão dos principais produtos da combustão do óleo pirolítico de pneus. O modelo considera um processo de combustão, que se encontra em

condições de pressão constante, condições estas, similares às encontradas nos processos de combustão em câmaras de fornos e de turbinas a gás. Além disso, o modelo foi aplicado a diferentes misturas de óleo pirolítico de pneus e óleo diesel em distintas proporções volumétricas a fim de avaliar a influência da concentração do óleo diesel na mistura quanto à diminuição da emissão de dióxido de enxofre (SO₂) nos produtos da combustão.

Na segunda etapa foi estudada a queima do óleo pirolítico de pneus não dessulfurizado, nem misturado com outro combustível. O óleo pirolítico de pneus foi obtido de uma doação feita pela empresa POLIMIX. Um conjunto de experimentos paramétricos da combustão do óleo pirolítico de pneus foram realizados, tendo sido executados nas instalações do INPE no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP). Para tal, foi necessário o projeto/construção/montagem de uma bancada experimental e instrumentos de medição adjacentes, para obter os resultados experimentais das emissões e temperatura da queima deste óleo residual. A câmara de combustão utilizada nos testes possui paredes não isoladas (resfriadas), e o queimador utilizou um *swirler* axial de pás móveis. Foram adotados como parâmetros a serem alterados durante a execução dos testes, o coeficiente de excesso de ar e o ângulo de variação da pá do *swirler* axial, com o fim de avaliar a qualidade da combustão e o efeito da intensidade da zona de recirculação, respectivamente.

Os resultados teóricos e experimentais das medidas das frações molares dos produtos da combustão do óleo pirolítico de pneus foram comparados. Esta comparação foi realizada com o objetivo de avaliar a predição da tendência na formação dos produtos da combustão.

2 ESTADO ATUAL DA SITUAÇÃO DOS PNEUS PRODUZIDOS E DESCARTADOS NO MUNDO

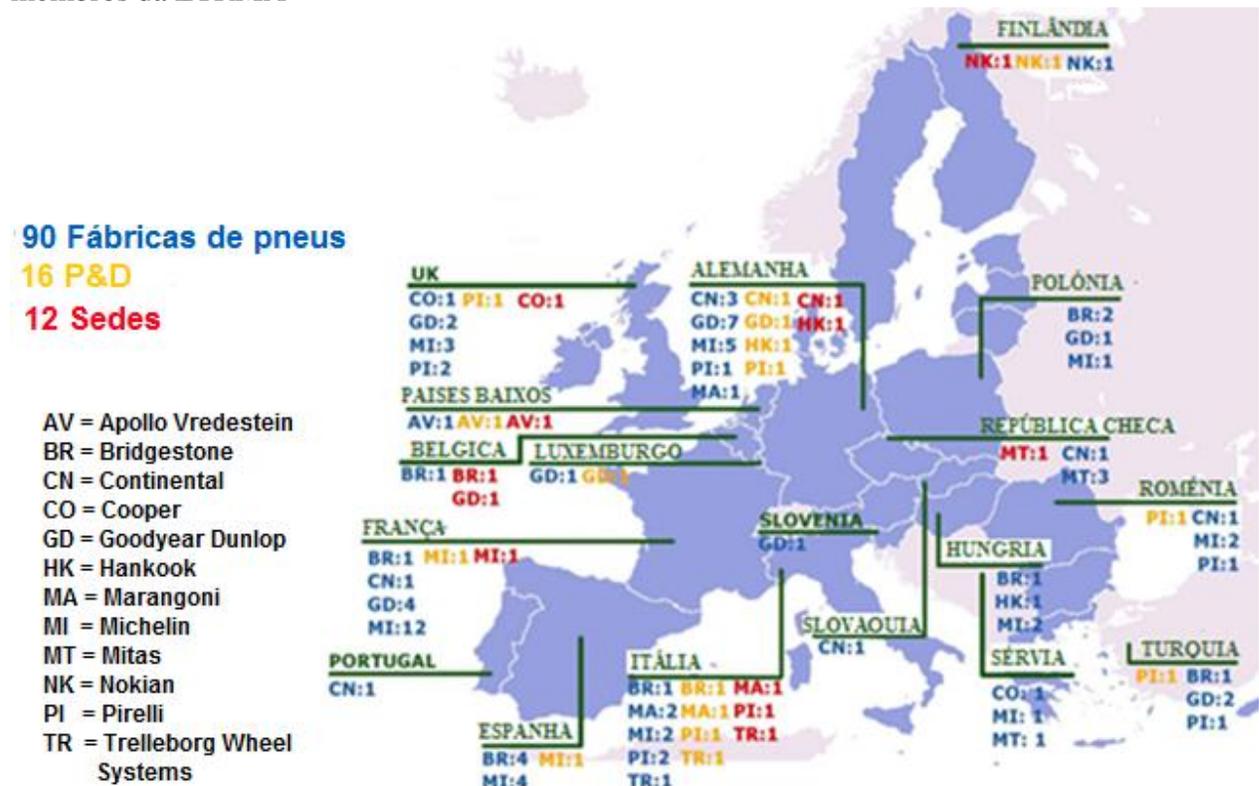
Neste trabalho foi feita uma revisão bibliográfica da situação atual dos pneus produzidos e descartados ao redor do mundo, tendo em conta as rotas de disposição dos pneus, desde sua produção, até seus usos alternativos, depois de haver cumprido seu tempo de vida útil, assim como, as considerações legais impostas em diferentes países para sua eliminação e recuperação (reciclagem).

2.1 PRODUÇÃO DE PNEUS NO MUNDO

O aumento da população no mundo tem como consequência a demanda maior de bens e serviços. Os veículos desde sua aparição têm tornado mais fácil o transporte de bens, serviços e seres humanos e seu sucesso converteu-o um bem de uso comum nos países desenvolvidos, trazendo como consequência o crescimento na sua produção e da frota circulante dos mesmos, assim como, da indústria de produção de pneus.

A *European Tyre & Rubber Industry* (ETRMA), reportou que os seis principais países produtores de pneus do mundo são europeus e possuem juntos setenta e sete plantas e doze centros de pesquisa e desenvolvimento (ETRMA, 2014). Em todos os países membros do ETRMA a quantidade de plantas e centrais de pesquisa são apresentados na Figura 2.1. Na figura é observado que os países com maior número de fábricas são a França e a Alemanha com dezoito e dezessete fábricas respectivamente, enquanto que os países europeus que contam com o maior número de centros de pesquisa e desenvolvimento são a Itália e a Alemanha com quatro centros cada um.

Figura 2.1 - Fábricas de pneus, centros de pesquisa e desenvolvimento e sedes dos países membros da ETRMA

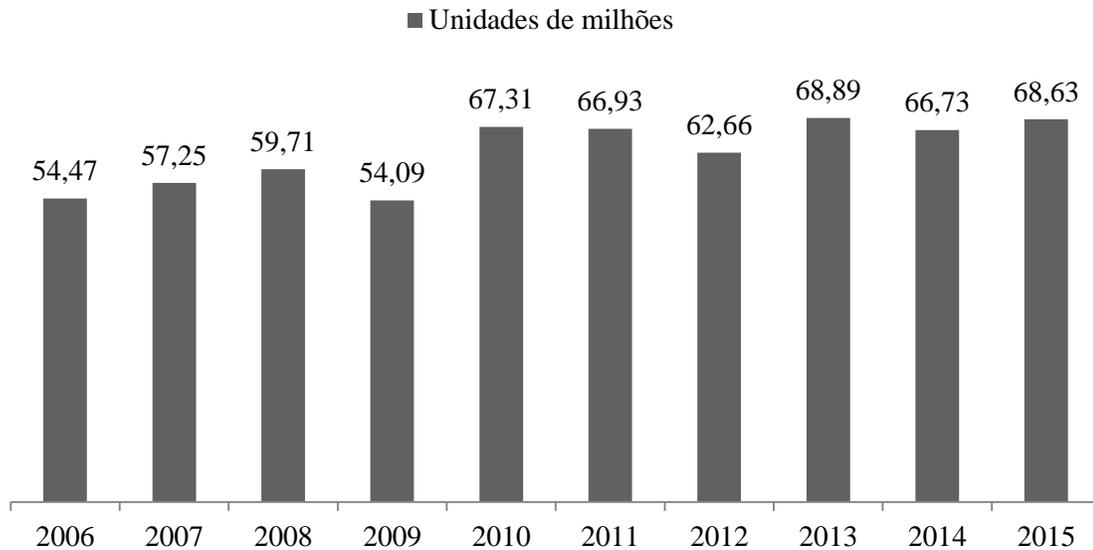


Fonte: (ETRMA, 2014)

Atualmente o Brasil conta com 20 fábricas de pneus localizadas no Amazonas (1), Paraná (3), Rio Grande do Sul (2), São Paulo (9), Rio de Janeiro (2) e Bahia (3) (ANIP, 2015).

A quantidade de pneus produzidos no Brasil desde o ano 2006 até 2015 são apresentados na Figura 2.2. É percebido um incremento considerável de 14,3 milhões de pneus, os quais depois de completado seu tempo de vida útil, convertem-se em resíduos, caso não sejam tratados adequadamente para sua eliminação ambientalmente correta, aumentando assim os passivos ambientais no país.

Figura 2.2 - Pneus produzidos no Brasil desde o ano 2006 até 2014



Fonte: (ANIP, 2016)

Em geral, a cada ano são produzidos no mundo entre 1000 e 1400 milhões de pneus, aproximadamente, o que corresponde a cerca de 17 milhões de toneladas, e quase a mesma quantidade é disposta como resíduos (RAMARAD et al., 2015; FRIGO et al., 2014), e se espera que esta quantidade aumente 2% ao ano (BANAR et al., 2012).

2.2 GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE PNEUS

A evolução na produção do pneu trouxe como consequência que sua eliminação seja mais difícil. Segundo Martinez (2013), pelo menos um pneu de carro é descartado por pessoa cada ano nos países desenvolvidos e, portanto aproximadamente entre 1000 e 1400 milhões de resíduos de pneus são dispostos a cada ano. Atualmente no mundo, há a estimativa que 4000 milhões de resíduos de pneus se encontram dispostos em aterros.

Também é estimado que 2,5 milhões de toneladas de resíduos de pneus por ano são gerados na União Européia, 2,5 milhões nos Estados Unidos, e em torno de 1 milhão no Japão

(MIRANDA et al., 2013). No Brasil, no ano 2014 foram coletados 89 milhões de unidades de pneus, provenientes da indústria de pneus e das importações de pneus, o qual resultou em uma maior quantidade de pneus coletados em comparação com a quantidade produzida nesse mesmo ano de 68,8 milhões de pneus.

Uma forma de controlar e dispor os resíduos de pneus é o uso dos aterros, os quais tem sido um problema desde seu início até a atualidade e é um dos métodos mais indesejáveis para eliminar pneus inservíveis inteiros por seus graves impactos ambientais, e também por ter um futuro pouco promissor. A forma e impermeabilidade dos pneus permitem manter água em seu interior por longos períodos de tempo, proporcionando locais para a criação de larvas de mosquitos que são vetores de doenças como a dengue e malária. Além disso, os pneus dispostos em aterros constituem ameaças de incêndio, especialmente durante a estação de verão; estes incêndios são difíceis de controlar devido ao fato dos pneus apresentarem um 75% de seu volume vazio, o que faz que seja difícil apagar o fogo com água ou cortar o fornecimento de oxigênio (RAMARAD et al., 2015).

Controlar os incêndios, além das dificuldades em sua extinção, acarreta outros agravantes, econômicos e ambientais. Na Califórnia, USA, US\$ 20 milhões foram gastos na limpeza do incêndio de 1999, quando sete milhões de pneus foram queimados. Em 1990, 14 milhões de pneus foram queimados em Hagersville, Canadá, o qual teve uma duração de 17 dias (YANG, 1993), causando a contaminação do ar pelos gases poluentes emitidos e a contaminação do solo e da água pelos óleos vertidos durante a queima, sendo que aproximadamente 10 litros de óleo são gerados por cada pneu durante sua queima (MOTTA, 2008).

2.3 LEGISLAÇÕES

Devido à conscientização e aumento dos resultados negativos das agressões ao meio ambiente, os países passaram a regulamentar e a adotar imposições mais rígidas aos diversos agentes envolvidos, sejam consumidores, empresas, poder público ou outras instituições.

O conceito de **passivo ambiental** é decorrente desta situação, e refere-se à obrigação ambiental contraída por um agente, seja empresa, sociedade, ou qualquer outra instituição, devido

a ações passadas que geraram degradação, e que envolvem investimento de recursos para amenização ou extinção dos danos causados (MOTTA, 2008) e desta forma, a sociedade responsabiliza a quem contamina.

As legislações ambientais são o marco normativo que regulam o manejo correto dos resíduos de pneus no mundo. Nos Estados Unidos, as legislações impostas exigem o processamento dos pneus (cortados ou triturados) antes de serem destinados em aterros. Os pneus inteiros não são deixados em aterros pela proibição das leis ou pelas taxas impostas, além do fato da incineração dos mesmos estar proibida.

Na União Europeia o controle e gestão de resíduos de pneus são regidos por três legislações em vigor (JANUSZEWICZ et al., 2012):

- A primeira foi ligada em 1999, “*Directive on Landfill of the Waste*” 1000/31/EC, a qual proibiu o armazenamento de pneus inteiros em aterros.
- A segunda legislação envolvida foi a “*End of Life Vehicle Directive*” 2000/53/EC, aprovada em 2000, a qual regula a remoção de pneus dos veículos inservíveis antes de sua destruição.
- A terceira foi a legislação “*Incineration of Waste*”, com o fim de reduzir as emissões de dioxinas e promover o uso de pneus para sua valorização energética.

Em Taiwan, a regulação para recuperação e eliminação de resíduos de pneus, foi introduzida em 1989, responsabilizando aos fabricantes e importadores pela recolha, reciclagem, e eliminação de resíduos de pneus (RAMARAD et al., 2015).

Três principais modelos diferentes podem ser aplicados para o controle e gestão de resíduos de pneus. A Tabela 2.1 apresenta os três principais modelos aplicados no mundo.

Quadro 2.1 - Três principais modelos que controlam os resíduos de pneus

Responsabilidade Estendida do Produtor	Sistema Tributário	Sistema de Livre Mercado
<ul style="list-style-type: none"> • Gestão de resíduos de pneus é responsabilidade dos produtores e importadores. • Responsável na organização da coleta de resíduos de pneus . • Na maioria dos casos, organizações especialistas na recuperação/reciclagem são eleitas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Produtores ou vendedores aplicam um imposto adicionado ao custo do pneu novo, o qual é depositado no orçamento nacional. • Gestão de resíduos de pneus realizado por organizações de reciclagem. • Financiado pelo Estado a partir dos fundos obtidos da compra de pneus novos pelos clientes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Parte do princípio que os resíduos de pneus são uma fonte de matérias primas valiosas. • As empresas lucram com o uso de resíduos de pneus pela reciclagem.

Fonte: (RAMARAD et al., 2015)

Na União Européia o uso do primeiro modelo (Responsabilidade Estendida do Produtor) teve muito sucesso, com quase 100% na recuperação de resíduos de pneus, comparativamente com os modelos utilizados pelo Japão (Sistema de Livre Mercado) e pelos Estados Unidos (Sistema Misto) com recuperação de resíduos de 91% e 89%, respetivamente.

No Brasil, o modelo aplicado na gestão de resíduos de pneus é o da Responsabilidade Estendida ao Produtor e Importador, o qual foi instaurado em 1999, com a resolução nº 258/99 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), e teve alguns acréscimos de detalhes com a resolução 301/02, que define a eliminação de pneus inservíveis de forma ambientalmente correta. A resolução especificamente proíbe o descarte de resíduos sólidos nos aterros sanitários, bem como no mar, em terrenos baldios, margens de vias públicas, praias, e a queima desses resíduos, exceto para obtenção de energia efetuada por métodos que não causem danos à saúde humana ou ao meio ambiente. Determina ainda, que os procedimentos e técnicas licenciadas pelos órgãos ambientais como destinação correta sejam processos nos quais os pneus sejam descaracterizados por meios físicos e químicos (MOTTA, 2008).

Atualmente a resolução do CONAMA em vigor é de nº 416/09, a qual foi aprovada em 2009. A atual resolução coloca como desafio aos fabricantes e importadores a obrigação de destinar 100% dos pneus que entram no mercado de reposição, isto é, para cada pneu comercializado para o mercado de reposição, as empresas fabricantes ou importadoras deverão dar destinação adequada a um pneu inservível. Também em 23 de dezembro de 2010 foi regulamentada a lei nº 12.305, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), e obriga aos fabricantes, distribuidores, comerciantes e importadores de agrotóxicos, pilhas e baterias, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas fluorescentes de vapor de sódio, mercúrio e de luz mista, produtos eletrônicos e seus componentes a desenvolver um sistema de logística reversa¹ para o retorno de produtos e embalagens no final da vida útil (LAGARINHOS et al., 2013).

Com a instauração deste marco legislativo na gestão de pneus inservíveis, que iniciou em 1999, foram reciclados 3 milhões de toneladas de pneus, o equivalente a 625 milhões de pneus de passeio (ANIP, 2015).

2.4 RECUPERAÇÃO E ELIMINAÇÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS

A destinação ambientalmente correta de pneus inservíveis tem desenvolvido muitas pesquisas relacionadas com a conservação da energia e a reciclagem da borracha dos pneus inservíveis.

Nos anos de 1970, para obter campos específicos das pesquisas para destinação ambientalmente correta de pneus inservíveis, foram definidos as 4 R's (PURCELL, 1978), as quais fazem referência a:

a. Redução (*Reduction*); reduzir o uso de borracha na manufatura de pneus, usando materiais que acrescentem a durabilidade dos mesmos, assim como também diminuir o uso de veículos.

¹ Logística reversa; é um instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação (Ministério do Meio Ambiente, 2015).

b. Reutilização (*Reuse*); o reuso do pneu inservível, sem alteração de sua composição química, permite a poupança de recursos energéticos, materiais, e a diminuição do impacto ambiental.

Os pneus inservíveis podem ser reutilizados de três formas principalmente: recauchutagem, usos alternativos sem modificar sua forma, e como substituto de materiais onde sua forma é alterada.

c. Recuperação (*Reclaiming*); os pneus inservíveis são moídos, desvulcanizados, e colocados de volta em um lote do qual, novos produtos de borracha são feitos. Segundo Purcell, a recuperação, é a única forma “verdadeira” de reciclagem de borracha.

d. Revalorização (*Recovery*); devido às propriedades físico-químicas dos pneus inservíveis, o uso deste como combustível, através da combustão direta, decomposição térmica, assim como outros métodos químicos e biológicos, faz que seu uso seja viável energeticamente e ambientalmente.

Em diferentes partes do mundo, a quantidade de pneus usados tem sido um problema grave, do ponto de vista energético, ambiental e econômico. Muitos países desenvolvidos tem prestado atenção à procura de uma reutilização racional aos pneus em desuso para desta forma proteger o ambiente, reciclar resíduos e preservar energia. Portanto, muitas campanhas de recuperação de pneus usados têm sido conformadas em todo o mundo (RECICLANIP, 2016).

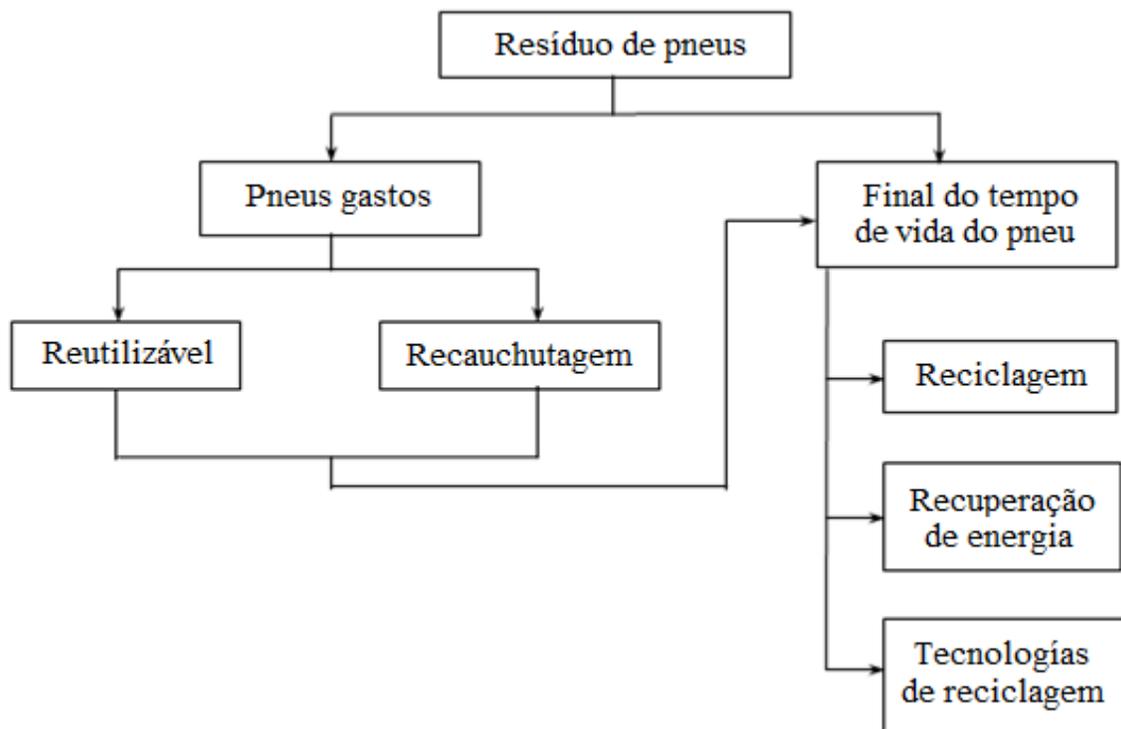
No Brasil, os fabricantes de pneus novos criaram a entidade RECICLANIP no ano 2007 (RECICLANIP, 2016), oito anos depois do início do programa Nacional de Coleta e Destinação de Pneus Inservíveis, o qual segue o modelo de gestão de empresas europeias com larga experiência na coleta e destinação de pneus inservíveis, em especial a Aliapur, na França, Signus, na Espanha, e Valor Pneu que atua no Portugal. Até a atualidade os fabricantes de pneus já investiram R\$ 700 milhões no programa ate dezembro de 2014 e conta com 834 pontos de coleta em todo o território brasileiro.

A Associação Brasileira de Importadores e distribuidores de Pneus (ABIDIP), fundada em 2009, gasta anualmente R\$ 8 milhões para reciclagem de pneus inservíveis, com custo de coleta e destinação entre R\$ 180 e R\$ 220 por tonelada (ABIDIP, 2015).

2.5 ROTAS DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS DE PNEUS

As características químicas e físicas dos pneus recuperados fazem destes, materiais “ricos”, por serem fontes de matéria prima valiosa. A eficiência dos métodos de recuperação de resíduos permite obter uma conversão eficaz para energia ou material, podendo ter, a partir destes materiais “ricos”, novos bens de significância prática e utilitária. A Figura 2.3 apresenta o fluxo de utilização de resíduos de pneus.

Figura 2.3 - Utilização dos resíduos de Pneus



Fonte: (RAMARAD et al., 2015)

a. Pneus gastos: Parte dos pneus usados são os pneus que ainda são capazes de serem utilizados na estrada. Eles podem ser divididos em dois grupos, os que são reutilizáveis ou os que podem ser reconstruídos, nos quais se repõe a banda de rodagem.

Os pneus reutilizáveis têm uma significativa quantidade da banda de rodagem, que permite a possibilidade de uso na estrada por algum tempo, e os pneus que podem ser recauchutados com aplicações de novas bandas de rodagem podem ainda ser utilizados, porque a carcaça quase não se deteriora na sua primeira vida, podendo ser trocada até duas vezes, depois disso o pneu termina sua vida útil, ou seja, termina a função primeira do pneu.

Nos Estados Unidos, poucos pneus são recauchutados, devido a fatores econômicos e também pela percepção do consumidor de que os pneus recauchutados são inseguros. O Índice de Recapabilidade (IR), que é definido como sendo a quantidade de pneus reformados pela quantidade de pneus novos, no Japão é de 0,23, enquanto que no Brasil, é de 3,25, na Europa de 0,87, e nos Estados Unidos é igual a 1,2 (LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008).

b. Reciclagem: o uso de resíduos de pneus triturados ou inteiros é classificado como reciclagem.

Os processos mais utilizados para a trituração de pneus são a temperatura ambiente ou com resfriamento criogênico. No Brasil o processo mais utilizado é a trituração à temperatura ambiente (LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008).

A utilização de pneus triturados com granulometria de 0,6 mm, podem ser utilizados no cimento asfáltico de petróleo, produzindo um novo tipo de ligante denominado “Asfalto-borracha”. Estas misturas têm sido bastante empregadas nos Estados Unidos. No caso de Brasil o uso de pneus triturados tem sido aproveitados em materiais no poliméricos como o Concreto Deformável Isolante (MOTTA, 2008). Oda e Fernandes (2001) fizeram estudos sobre o uso de borracha de pneus como modificador de cimentos asfálticos para uso em obras de pavimentação.

Os pneus inteiros podem ser usados para construir recifes artificiais, equipamentos de recreio, controle de erosão, barreiras de estradas, dispositivos de flutuação e como quebra-mares, mas algumas formas de reciclagem não tem tido muito sucesso.

Na Florida, Estados Unidos, nos anos de 1970 foi estruturado um projeto que eliminaria dos aterros do país de até dois milhões de pneus descartados para criar um habitat a partir deles, de floresta marinha, mas descobriu-se que a borracha vulcanizada é realmente um substrato pobre para o crescimento de corais, e o projeto ao invés de ajudar os recifes naturais adjacentes, acabou

sufocando seus organismos frágeis. Porém, o Plano Nacional de Recifes Artificiais dos EUA inclui pneus usados como material para a construção de recifes (COLLINS et al., 2002).

c. Recuperação de energia: os pneus têm em sua composição mais de 90% de materiais orgânicos e tem um valor de poder calorífico de 32,6 MJ/kg, comparado com o carvão o qual tem um poder calorífico de 18,6-27,9 MJ/kg (RAMARAD et al., 2015).

Os resíduos de pneus têm sido utilizados como combustível suplementar em fornos de cimento por possuir um alto poder calorífico. A indústria produtora de cimento utiliza nos fornos de clínquer, o pneu inteiro ou o pneu triturado, dependendo da tecnologia que a empresa possui.

Na Europa e no Japão, o uso dos pneus inservíveis como combustível na indústria cimenteira, começou na década dos anos 70 e representa atualmente também uma das maiores aplicações, destes nos Estados Unidos (USEPA, 2010). As aplicações para o uso de pneus usados não são apenas para fornos de cimentos, também podem ser empregados em caldeiras industriais, e instalações destinadas à geração de energia elétrica.

No Brasil, os pneus inservíveis estão sendo utilizados desde 2003 como combustível de caldeiras. O consumo médio é de 150 mil pneus usados por mês. O processo utiliza 5% em massa de pneus inservíveis triturados e 95% em massa do bagaço de cana de açúcar, o poder calorífico útil (PCU) da mistura chega em torno de 9 MJ/kg (2150 kcal/kg), gerando vapor de baixa pressão (LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008).

Nakajima (1981) fez estudos sobre a utilização de pneus usados como combustível para produção de cimento, donde encontrou que o enxofre contido nos pneus é absorvido pela matéria prima do cimento e não produzindo o gás de SO_x e o aço presente foi transformado em componente do cimento.

As indústrias de papel, celulose e termoelétricas não utilizam o pneu propriamente dito como combustível, mas sim como um derivado do pneu, o TDF (MOTTA, 2008). O TDF (de suas siglas em inglês *Tire Derived Fuel*) é o pneu utilizado como combustível, sem alterar sua composição química, o qual pode ser o pneu cortado ou inteiro para seu uso como combustível, mas livre de aço. O TDF é atualmente o maior uso dado aos pneus que tem atingido sua vida útil. Na Tabela 2.2 é apresentado o uso de TDF na Europa, Japão e nos Estados Unidos.

Tabela 2.1 - Uso de resíduos de pneus como TDF

	Total de pneus usados	Uso como TDF	Instalações com uso de TDF
Europa	250 milhões	41%	Fornos de cimento
Japão	80 milhões	70%	Fornos de cimento, fábricas de papel, fábrica de pneus
Estados Unidos	292 milhões	53%	Fornos de cimento, fábricas de papel, fábrica de pneus

Fonte: (WBCSD, 2008)

No Brasil cerca de 70% das mais de 400 mil toneladas de pneus inservíveis recolhidos do país pela RECICLANIP são retirados do meio ambiente e transformado em combustível alternativo para 24 unidades de produção de cimento. A reciclagem energética é complementada pela utilização da borracha do pneu inservível em pisos, tapetes e asfalto borracha, que juntos absorvem os outros 30% do volume coletado pela RECICLANIP em seus 834 pontos de coleta (RECICLANIP, 2015).

d. Tecnologias de reciclagem: de Mario Bunge (1980), uma tecnologia é definida como: “Um conjunto de conhecimentos é definida como tecnologia se e somente se, é compatível com a ciência coetânea e é controlável pelo método científico, além disso se é empregado para controlar, transformar o criar coisas o processos, naturais e sociais”.

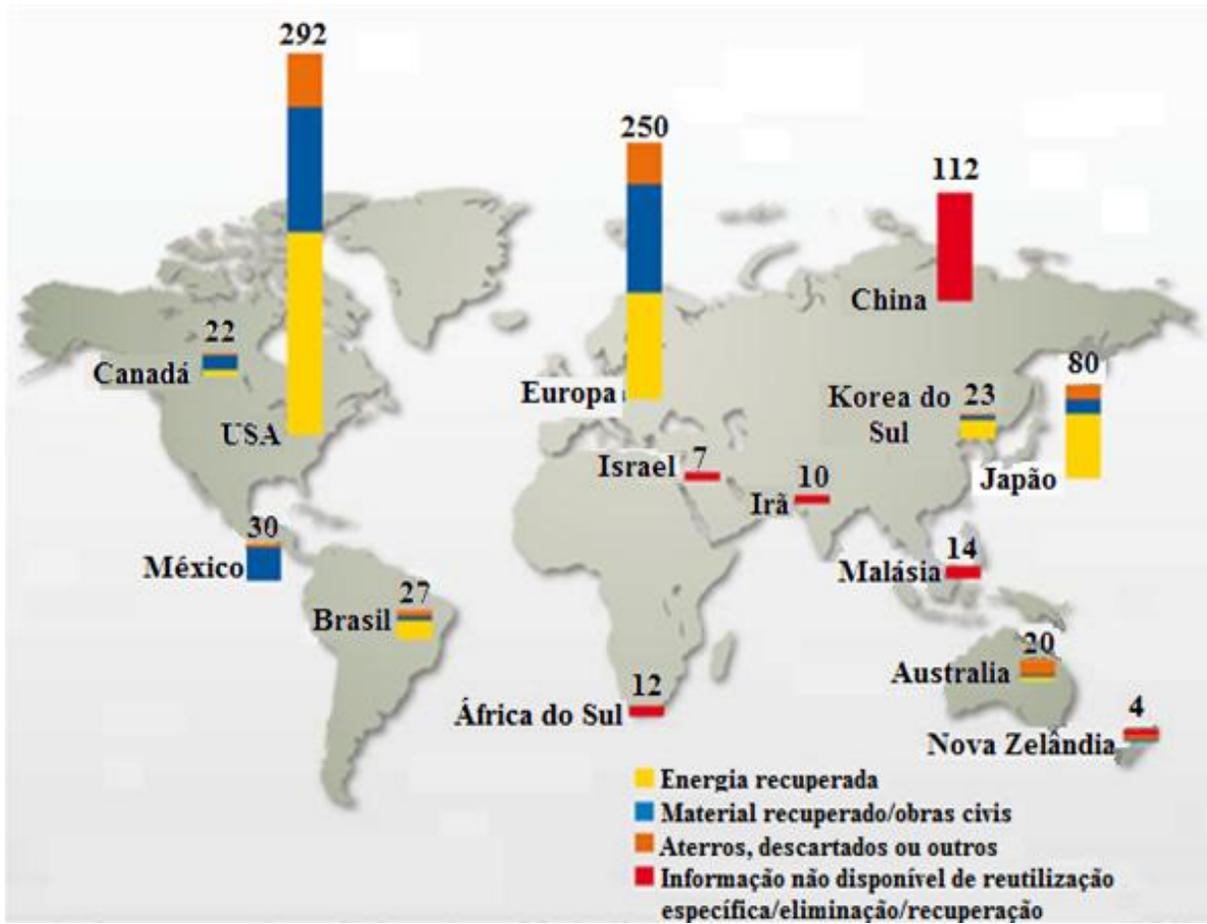
Até o momento as propriedades químicas dos pneus usados não foram modificadas, mas com a aplicação de uma tecnologia, podem ser obtidas outras substâncias que são de utilidade para diversos processos. Assim, é empregado processos termoquímicos como a combustão, pirólise e a gaseificação, as quais têm ganhado popularidade em todo o mundo nos últimos 5 anos (SHARMA & MURUGAN, 2013) como métodos viáveis para o uso e eliminação de resíduos, obtendo um produto de valor energético maior. Portanto a combustão, gaseificação e a pirólise encontram-se na categoria de tecnologias de reciclagem (BANAR et al., 2012; UCAR et al., 2005).

Nos três métodos de conversão termoquímica, a pirólise e gaseificação têm como principal objetivo obter produtos sólidos, líquidos e gasosos. Mesmo assim os dois processos são substancialmente diferentes, em termos do tipo e proporções dos produtos. Por enquanto, na combustão, o objetivo é gerar calor para o uso em diferentes aplicações (KARATAS et al., 2012).

Um estudo feito na Grécia, avaliou três tecnologias de tratamento térmico como potenciais métodos de valorização para o lodo de esgoto, combustão, pirólise e gaseificação, tendo em conta 4 critérios: solução do problema, diminuição das emissões de gases poluentes, maturidade da tecnologia e legislações, sendo a pirólise um método promissor para o tratamento destes resíduos (SAMOLADA & ZABANIOTOU, 2014).

Ao redor do mundo, os pneus inservíveis têm encontrado usos alternativos, e desta forma têm diminuído os passivos ambientais gerados. Diferentes rotas são empregadas dependendo das diferentes necessidades, e legislações de cada país. A *World Business Council for Sustainable Development* (2009), apresenta a destinação dos resíduos de pneus produzidos ao redor do mundo, a qual é exposta na Figura 2.4. Nesta é observado que os Estados Unidos é o principal gerador de pneus inservíveis no mundo, seguido da Europa. No entanto, o principal emprego dos mesmos é no âmbito energético, sendo o Japão o país que destina a maior quantidade de pneus inservíveis em relação à quantidade gerada, no setor energético. As outras rotas preferenciais de destinação são em usos de obras civis e o armazenamento em aterros.

Figura 2.4 - Pneus inservíveis gerados por ano em unidades de milhões



Fonte: (WBCSD, 2009)

3 ÓLEO COMBUSTÍVEL A PARTIR DE PNEUS INSERVÍVEIS

O emprego das tecnologias de reciclagem se apresenta como uma boa alternativa para a eliminação ambientalmente correta de resíduos tais como os pneus inservíveis. As tecnologias de reciclagem usadas atualmente são a pirólise, gaseificação e a combustão, sendo a pirólise um dos processos que permite eliminar e recuperar resíduos, promovendo a preservação dos recursos naturais e a quebra da dependência energética relativa aos combustíveis fósseis.

3.1 PIRÓLISE

A pirólise é um processo termoquímico, o qual ocorre na ausência de oxigênio, podendo ser em uma atmosfera inerte ou em condições de vácuo, que gera a degradação térmica do material, em temperaturas que estão na faixa de 300 a 600 °C, produzindo vapores (formados por gases condensáveis e não condensáveis), líquidos e um produto sólido (BROWN, 2011; MARTINEZ et al., 2013; SAMOLADA; ZABANIOTOU, 2014).

A pirólise, denominada também como destilação térmica, termólise, destilação destrutiva, despolimerização térmica, craqueamento térmico, carbonização e coque (DODDS et al., 1985), é um tratamento termoquímico que permite a ruptura das ligações químicas pela adição de calor. No processo termoquímico de pirólise têm lugar muitas reações como: desidratação, craqueamento, isomerização, desidrogenação, aromatização e condensação.

3.2 PIRÓLISE DE PNEUS

Desde 1968, um grande número de projetos de pirólise de pneus tem sido desenvolvido em laboratórios, plantas piloto e equipamentos de pequeno porte nos Estados Unidos, Japão, Reino Unido e Alemanha (DODDS et al., 1985). Mas os primeiros estudos da pirólise da matéria prima dos pneus (borracha) foram realizados no final de 1920 e começo de 1930 por Midgley e Henne (MARTÍNEZ et al., 2013), embora industrialmente a pirólise de pneus inservíveis tenha sido

tentada por primeira vez pela *U.S. of Mines* em colaboração com a empresa *Firestone* nos Estados Unidos (ARAKI et al., 1979).

No Brasil a pirólise de pneus foi iniciada pela PETROBRAS em 1991, por meio do processo PETROSIX, o qual processa os pneus conjuntamente com xisto, mas algumas pesquisas de síntese de óleo combustível a partir da borracha de pneu usado têm sido desenvolvidas na UNICAMP pelo grupo de bio-combustíveis (ROMBALDO, 2008).

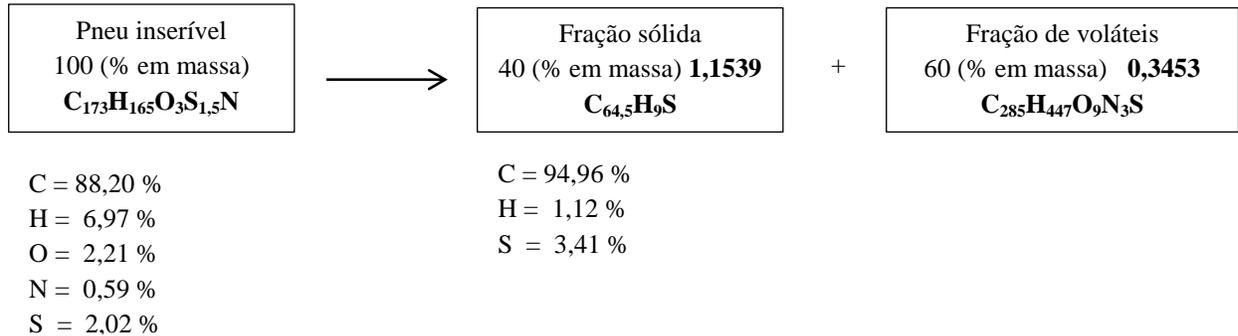
A pirólise de pneus inservíveis, os quais estão compostos em base mássica de 60-65% borracha (natural e sintética), 25-35% de negro de carvão (dá resistência à abração para a borracha) e de cargas orgânicas e inorgânicas, assim como de aceleradores orgânicos e inorgânicos, envolve reações de radicais livres que mudam com as condições de pirólise, embora cada reação individual seja difícil de determinar (MARTÍNEZ et al., 2013).

Segundo Li et al.(2004), o processo de pirólise é complexo do ponto de vista cinético, e consiste em centenas de reações químicas, as quais podem ser classificadas em três grupos:

- Reações primárias da pirólise (250-520 °C).
- Reações secundárias pós craqueamento dos voláteis pirolíticos (600-800 °C)
- Reação de gaseificação do negro de carvão pirolítico com $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ nos gases (750-1000 °C)

Segundo Martinez et al. (2013) durante a pirólise o pneu é decomposto, formando uma fração sólida carbonácea e produtos voláteis, e assumindo uma conversão de 40% como fração sólida e que apenas a fração orgânica contida no pneu interatua na reação de pirólise, o processo pode ser expresso através da análise elementar do pneu e negro de carvão, como apresenta a Figura 3.2

Figura 3.1 - Processo da pirólise do pneu como uma reação elementar



Fonte: (MARTÍNEZ et al., 2013)

No caso geral, os produtos obtidos dependem das variáveis que controlam o processo, as quais afetam as propriedades físico-químicas dos mesmos. Assim, segundo Martinez et al. (2013), a temperatura é a variável mais relevante no processo de pirólise, e o valor de 500 °C parece ser o valor ótimo, em pressão atmosférica, para obter a conversão total do pneu.

As quantidades dos produtos obtidos no processo de pirólise variam, dependendo do tipo de reator utilizado no processo. A Tabela 3.1 apresenta as proporções dos produtos obtidos no processo, dependendo do reator utilizado, por diferentes autores, assim como as diversas condições em que foram utilizadas.

Tabela 3.1 - Distribuição das proporções dos produtos: óleo, gás e carvão, do processo de pirólise de pneus inservíveis

Reator	Temperatura	Óleo	Carvão	Gás	Referência
Leito Fluidizado	700	~38.0	~32	~30	(Lee , 1995)
Leito Fluidizado Circulante	450	~52	~28	~15	(Dai et al., 2001)
Leito fixo	500	40	48	12	(Ilkiliç & Aydin, 2011)
Vácuo	550	47,1	36,9	16	(Zhang et al., 2008)
Forno rotativo	500	45,1	41,3	13,6	(Li et al., 2004)

Adaptado de Lee (1995); Dai et al. (2001); Ilkiliç & Aydin (2011); Zhang et al. (2008); Li et al. (2004)

Os produtos da mesma fração (sólida, líquida ou gasosa) obtidos em diferentes condições de operação, têm diferentes propriedades, assim William (2013) e Martinez (2013) têm reportado, que o poder calorífico da fração líquida (óleo pirolítico) encontra-se entre 38 e 42,66 MJ/kg, da fração sólida (carvão) entre 29,3 e 31,5 MJ/kg, e da fração gasosa (gás pirolítico) entre 22 e 29 MJ/kg.

Dos três produtos obtidos do processo de pirólise de pneus inservíveis, a fração líquida, conhecida como óleo pirolítico, apresenta-se como uma boa opção de combustível pelas propriedades similares ao óleo diesel. Além disso, é a porção dos produtos da pirólise em maior proporção e com maior poder calorífico, o que faz com que seja do ponto de vista da combustão, muito atrativo.

3.3 ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS INSERVÍVEIS

O óleo obtido do processo da pirólise de pneus inservíveis é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (FLETCHER & WILSON, 1981), de cor marrom escuro que se assemelha às frações de petróleo (RODRIGUEZ et al., 2001) com um odor sulfuroso. O óleo pirolítico apresenta geralmente uma menor quantidade de oxigênio e uma alta relação atômica H/C, ao redor de 1,5 (MARTÍNEZ et al., 2013), o qual é um indicador de que o óleo é uma mistura de compostos aromáticos e alifáticos. Isso é ao fato de que o principal componente polimérico do pneu é a borracha estireno-butadieno, a qual tem uma estrutura aromática (estireno) e alifática (butadieno).

Os resultados da composição elementar e propriedades físico-químicas do óleo pirolítico de pneus inservíveis (OPP) e do óleo diesel (OD), segundo diversos autores são apresentados na Tabela 3.2 e Tabela 3.3, respectivamente, os quais diferem um pouco devido às diferentes condições de operação dos reatores e aos tipos de reatores empregados no processo de pirólise.

Tabela 3.2 - Composição do óleo pirolítico de pneus (OPP) e do óleo diesel (OD)

Composição elementar (% massa)	Óleo Pirolítico de Pneus			Óleo Diesel
	Aydin & Ilkiliç, 2012	Sharma & Murugan, 2015	Banar et al., 2012	Ucar et al., 2005
Carbono	86,87	86,92	79,61	86,5
Hidrogênio	10,07	10,46	10,04	13,2
Nitrogênio	1,18	0,65	0,94	<1
Enxofre	0,91	0,95	0,11	<0,70
Oxigênio	1,17	1,02	9,30	--

Adaptado de Aydin & Murugan (2012); Sharma & Murugan (2015); Banar et al. (2012) e Ucar(2005)

Tabela 3.3 - Propriedades do óleo pirolítico de pneus (OPP) e óleo diesel (OD)

Propriedades	Óleo Pirolítico de Pneus			Óleo Diesel
	Aydin & Ilkiliç, 2012	Sharma & Murugan, 2015	Banar et al., 2012	Ucar et al., 2005
Poder Calorífico [MJ/kg]	43,34	38,1	42,66	45,1
Massa específica [kg/m ³]	945	913	830	820-860
Viscosidade [cSt]	3,8 **	3,35*	1,01***	2-4,5**
Temperatura de Ponto de Fulgor [°C]	50	49	65	>55

Adaptado de Aydin & Murugan (2012); Sharma & Murugan (2015); Banar et al. (2012) e Ucar(2005)

* : 20 °C

** : 40 °C

*** : 50 °C

As características apresentadas nas Tabelas 3.2 e 3.3 do óleo pirolítico de pneus e do óleo diesel mostram uma grande similaridade entre ambos os combustíveis. Estas propriedades são

muito relevantes no processo da combustão. A atomização é uma das etapas mais importantes na queima de combustíveis líquidos, e a qualidade do spray gerado depende das propriedades do combustível como a massa específica, viscosidade e tensão superficial. A similaridade de tais propriedades entre o OPP e OD são indicadores favoráveis para a queima do OPP.

Assim, existem algumas pesquisas sobre a utilização do OPP como combustível alternativo em equipamentos como fornos (WILLIAM et al, 1998), caldeiras (CONTRERAS, 2015) e motores de ignição por compressão (FRIGO et al., 2014; MURUGAN et al., 2008; MURUGAN et al., 2009; SHARMA; MURUGAN, 2013; MARTINEZ et al 2014; DOGAN, 2012), mas por possuir um baixo número de cetano, 20-30 (SHARMA, 2013) é misturado com o óleo diesel ou biodiesel, os quais apresentam maiores valores.

Uma desvantagem de empregar o OPP como combustível é seu alto teor de enxofre (1,5% massa). Assim, muitos esforços têm sido feitos para diminuir sua quantidade, embora que para o óleo diesel marítimo, o limite máximo de enxofre é de 2 % (base mássica) de acordo a norma ISO 8217, e para o caso de óleos combustíveis médios, para uso em fornalhas e caldeiras, o limite máximo é de 3 % da massa total (ACEVEDO e BARRIOCANAL, 2014). Alguns trabalhos apresentam a remoção de 83,75% (AYDIN; CUMALI, 2012) e 87,8% (JANTARAKSA et al., 2015) do enxofre do OPP, o que diminui consideravelmente as emissões de óxidos de enxofre para a atmosfera.

4 COMBUSTÃO DE LÍQUIDOS

A mistura e reação de um combustível com um oxidante se realiza quase sempre no estado gasoso; os combustíveis que não se encontram nesse estado, como os líquidos, precisam ser evaporados para permitir que ocorra a reação. Assim a combustão de um combustível em estado líquido passa pelas seguintes etapas: preparação, vaporização, mistura e combustão (PEREZ, 2007).

Preparação: o combustível não gasoso é dividido em pequenas partículas com a finalidade de facilitar sua gaseificação. Assim, nesta etapa os líquidos são atomizados em pequenas gotículas formando um *spray*.

Vaporização: nesta etapa, devido ao calor proveniente da chama ou de outra fonte, as pequenas gotículas liberam vapor de combustível. O tempo de evaporação de uma gota de *spray* pode ser calculado empregando a “lei D²” (LEFEBVRE, 1989) de acordo com a equação (4.1)

$$t_e = \frac{D_0^2}{\lambda} \quad (4.1)$$

Sendo:

D_0 : diâmetro inicial da gota

λ : constante de evaporação

t_e : tempo de evaporação

Mistura: o combustível, na fase gasosa é misturado em nível molecular com o oxidante, formando uma mistura inflamável.

Combustão: a mistura inflamável oxidante-combustível reage, liberando calor e emitindo luz. A zona física da reação química é chamada de zona de chama ou frente de chama.

Assim, nos equipamentos que empregam combustíveis líquidos, a injeção dos mesmos no interior de câmaras de combustão através de atomizadores, facilita a desintegração do líquido em um *spray* de gotículas. Muitos *sprays* de combustíveis líquidos têm um tamanho médio de gota entre 75 e 130 μm e um tamanho máximo médio de gota preferivelmente abaixo de 250 μm

(BEER; CHIGIER, 1972). Devido à distribuição de gotículas de diferentes tamanhos num *spray*, é calculado um diâmetro médio representativo, o qual é tipicamente feito pelo cálculo do diâmetro médio de Sauter (SMD), definido na equação (4.2).

$$SMD = \frac{\sum nD^3}{\sum nD^2} \quad (4.2)$$

Sendo D, o diâmetro e n o número de gotículas de um particular diâmetro, o qual representa uma gota que tem a mesma razão entre volume e área do *spray*.

Uma maneira convencional de classificar as chamas de combustíveis líquidos é:

- Chamas difusivas de jato turbulento (*Turbulent jet diffusion flames*), na qual o líquido é atomizado por ar ou vapor a alta pressão (atomização “*blast*”) e onde o *momentum* do *spray* combustível é muito intenso, e é inteiramente suficiente para o arrastamento (*entrainment*) do ar de combustão necessário para completar a combustão. As dimensões significantes da chama, tais como comprimento e ângulo de espalhamento podem ser calculados da teoria de jatos turbulentos, baseado no agente de atomização do combustível como fonte do *momentum*.
- Chamas de jatos a pressão, na qual o *momentum* do *spray* é pequeno em comparação com o *momentum* do fluxo de ar. Neste caso as dimensões características da chama dependerão mais do fluxo de ar que do *spray*.

Muitas chamas pertencem a essas duas categorias. A solução de problemas envolvidos à estabilização das chamas, taxa de combustão, formação de carbono, e propriedades de radiação da chama, requer detalhado conhecimento da trajetória das gotículas e taxa de queima das mesmas, junto com uma descrição estatística das gotículas no *spray*, referido ao tamanho e distribuição espacial (BEER; CHIGIER, 1972).

4.1 MODELOS DE COMBUSTÃO DE LÍQUIDOS

A combustão de *sprays* é um processo complexo, o qual envolve simultaneamente transferência de calor, de massa e de momentum e reações químicas. Os principais fatores que afetam a combustão das gotas do *spray* são: (i) tamanho de gota, (ii) composição do combustível, (iii) composição, temperatura, e pressão da atmosfera reagente, (iv) velocidade relativa entre as gotas do *spray* e o gás circundante. Devido à complexidade do processo, é difícil obter informação detalhada e precisa sobre a combustão das gotas por meio de estudos diretos sobre *sprays* (BEER; CHIGIER, 1972).

Assim, foram desenvolvidos alguns modelos de combustão de líquidos, surgindo o conceito de combustão de grupo, especialmente útil para a combustão de *sprays* densos. Chiu e colaboradores ao estudar o comportamento da combustão de nuvens de partículas de *sprays* de combustíveis líquidos formularam uma série de modelos de combustão de grupo. Segundo a teoria de combustão de grupo de Chiu, o comportamento coletivo das gotas em *sprays* líquidos forma uma mistura rica em combustível na região do núcleo do *spray*. Esta mistura é não inflamável no núcleo do *spray* por causa da penetração insuficiente do ar. O transporte radial do combustível gasoso por convecção e difusão permite a formação de uma mistura inflamável em alguma distância da linha central do *spray*. Essa mistura inflamável queima como uma chama de difusão gasosa (KUO, 1986).

Os modelos de combustão de líquidos podem ser classificados utilizando um parâmetro chamado “número de combustão de grupo” (G), o qual é definido como a razão da taxa total de transferência de calor entre duas fases e a taxa de calor de vaporização associado com a difusão do vapor de combustível. (KUO, 1986)

$$G = \frac{\text{Taxa de transferência de calor entre duas fases}}{\text{Taxa de calor de vaporização}}$$

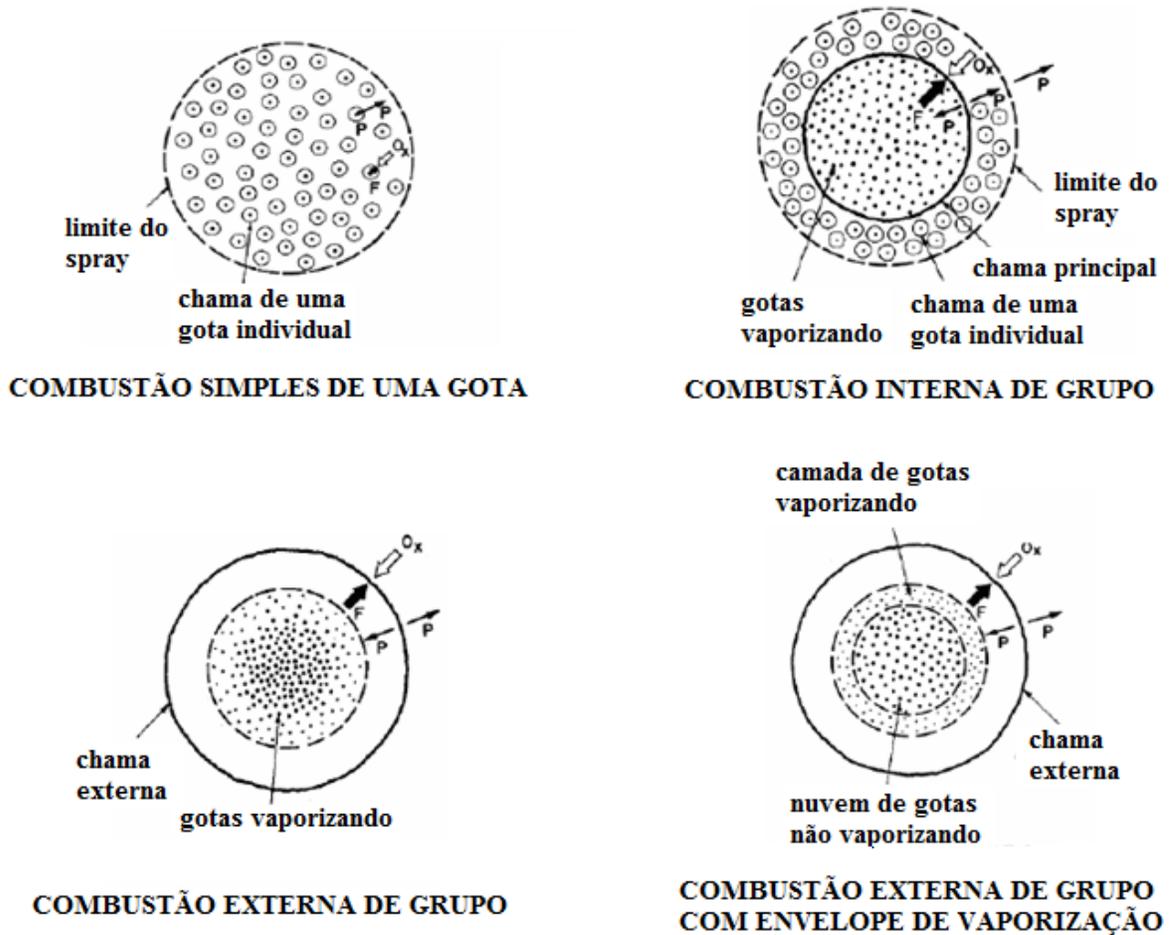
Segundo Glassman (2008), o número de combustão de grupo (G) pode ser calculado da equação (4.3).

$$G = 3(1 + 0,276\text{Re}^{1/2}\text{Sc}^{1/2}\text{LeN}^{2/3}) \left(\frac{R}{S}\right) \quad (4.3)$$

Sendo Re , Sc , e Le , os números de Reynolds, Schmidt e Lewis, respectivamente; N o número total de gotículas na nuvem; R o raio médio instantâneo e S o espaçamento médio das gotículas.

O valor de G tem um profundo efeito sobre a localização da chama e a distribuição da temperatura, o vapor de combustível, e o oxigênio. Quatro tipos de comportamentos foram encontrados para grandes números de G . A combustão externa com envelope ocorre e conforme G diminui há combustão externa de grupo, combustão interna de grupo e combustão simples de uma gota (GLASSMAN, 2008). Na Figura 4.1 é apresentada a classificação dos modelos de combustão de grupos para *sprays* líquidos.

Figura 4.1 – Modelos de combustão de grupo



- A combustão de uma gota isolada, obviamente é a condição da formação de uma chama ao redor de cada gota do *spray*. Tipicamente um valor de número de grupo (G) menor a 10^{-2} é requerido.
- A combustão de grupo interna envolve um núcleo com uma nuvem, na qual existe vaporização, tal que o núcleo está totalmente rodeado por chama. Esta condição existe para valores de G acima de 10^{-2} e menor que 1. Como G é acrescentado, o tamanho do núcleo da nuvem aumenta.
- Quando uma única chama rodeia todas as gotas, existe combustão de grupo externo. Este fenômeno começa com valores de G próximos da unidade.
- Com combustão de grupo externa, a vaporização de gotas individuais aumenta com a distância do centro do núcleo. Em valores muito altos de G (acima de 10^2) apenas gotas em uma camada fina na borda da nuvem vaporizam. Este regime é chamado de combustão externa com envelope de vaporização.

4.2 ESTABILIZAÇÃO DA CHAMA

Uma chama pode ser estabilizada apenas entre certos limites de velocidade de escoamento. Se a velocidade for muito baixa, a chama entra dentro do tubo e percorre a mistura até apagar, ocorrendo o chamado *flash back*. Por outro lado, se a velocidade for muito alta, não é possível estabilizar a chama na borda do tubo e ela tende a escapar e apagar, o qual é conhecido como *blow off* (CARVALHO; MCQUAY, 2004).

Dois métodos usualmente são empregados para a estabilização da chama: inserção de corpos rombudos no fluxo da mistura de combustível e a estabilização por rotação da mistura reagente (*swirl*).

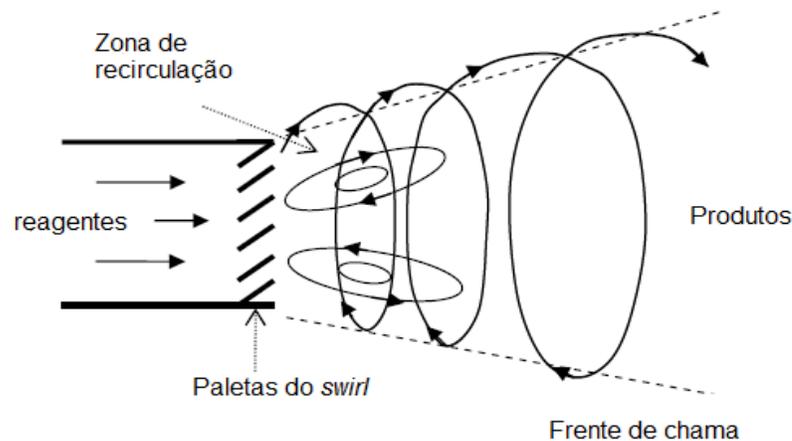
Os **corpos rombudos** são obstáculos inseridos no fluxo da mistura de combustível, reduzindo a sua velocidade, e permitindo equiparar a velocidade de chama com a velocidade da mistura do combustível, melhorando os requerimentos de estabilização da chama (BEER; CHIGIER, 1972). Eles podem ser: discos, cones, cilindros e outros.

A **estabilização da chama gerando um movimento rotativo** no escoamento, pode ser gerado de três formas, segundo MUNIZ (1993):

- Fazendo entrar o escoamento tangencialmente num duto cilíndrico, o ancorador usado neste método é conhecido como “*swirler* radial”.
- Por rotação de dispositivos mecânicos que promovem o giro do fluido.
- Usando paletas inclinadas em um tubo de escoamento axial. O equipamento que utiliza este princípio é conhecido como *swirler* axial.

As forças centrífugas no escoamento rotativo produzem uma gradiente de pressão radial e axial, as quais estabelecem uma zona de recirculação no centro do fluxo, assim como é ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Estabilização da chama por escoamento rotativo



Fonte: Wissmiller (2009)

Em chamas estabilizadas com *swirler*, tais como as de caldeiras e turbinas a gás, o escoamento do ar fornecido para o processo de combustão é comumente induzido um movimento rotativo ao redor do *spray* combustível para obter a estabilização da chama (WISMILLER, 2009).

O parâmetro adimensional que controla o fenômeno de estabilização num ancorador por giro é o número de *swirl* (S), mas não caracteriza completamente o jato, pelo que o fluxo é também dependente de outros fatores tais como geometria do injetor e as dimensões da câmara (BEER; CHIGIER, 1972). A definição deste parâmetro adimensional S , é baseado em dois invariantes em um jato rotativo, a qual é apresentada na equação (4.4).

$$S = \frac{G_\varphi}{G_z r_0} \quad (4.4)$$

Sendo:

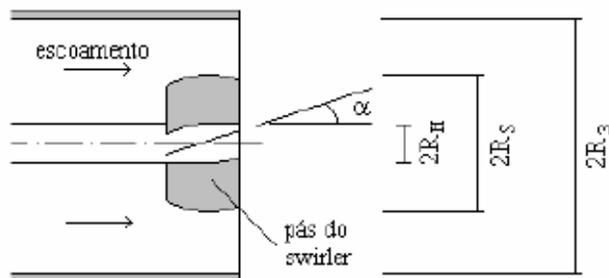
G_φ : fluxo axial do momento angular [kg.m/s²]

G_z : fluxo axial do momento axial [kg.m/s²]

r_0 : raio do orifício de saída do jato [m]

Para o caso de um *swirler* axial, Figura 4.3, Muniz (1993), Couto, Muniz e Bastos (1995) descrevem o cálculo do número de *swirl* para esse caso, sendo o caso onde apenas o escoamento secundário externo passa pelo *swirler* (ar de combustão).

Figura 4.3– Esquema genérico de um *swirler* axial



Fonte: Paz (2007)

$$S'' = \frac{S'_S}{1+M_r} \quad (4.5)$$

$$S'_s = \frac{G_\varphi}{(R_3 - R_H)G_x} \quad (4.6)$$

$$M_r = \left(\frac{m_c}{m_a}\right)^2 \left(\frac{\rho_a}{\rho_c}\right) \left(\frac{R_3^2 - R_H^2}{R_1^2}\right) \quad (4.7)$$

$$\frac{G_\varphi}{G'_x} = \frac{2 \cdot CB \cdot \tan \alpha (R_3^3 - R_H^3)}{3(R_3^2 - R_H^2)} \quad (4.8)$$

$$CB = \frac{1}{(1 - \sigma)} \quad (4.9)$$

$$\sigma = \frac{(A_s - A_{ef})}{(A_3 + A_s)} \quad (4.10)$$

$$A_s = \pi(R_s^3 - R_h^3) \quad (4.11)$$

$$A_3 = \pi(R_3^3 - R_s^3) \quad (4.12)$$

$$A_{ef} = Z(R_s - R_h)(K - 2e)\cos\alpha \quad (4.13)$$

$$K = \cos(\pi/2 \cdot Z)[R_s \cdot \sin(\pi/Z) + R_h \cdot \tan(\pi/z)] \quad (4.14)$$

Sendo:

S_s : Número de *swirl* simplificado

S'_s : Número de *swirl* do escoamento secundário

M_r : Razão das componentes axiais dos fluxos da quantidade de movimento linear dos escoamentos primário e secundário.

m_c : Vazão mássica de combustível [kg/s]

m_a : Vazão mássica de ar de combustão [kg/s]

R_1 : Raio do tubo de escoamento [m]

ρ_a : Massa específica do ar de combustão [kg/m³]

ρ_c : Massa específica do combustível [kg/m³]

CB:	Coeficiente de bloqueio	
α :	Ângulo de inclinação da pá	[°]
σ :	Fator de bloqueio	
A_s :	Área da coroa circular do <i>swirler</i>	[m ²]
A_3 :	Área anular entre o <i>swirler</i> e a parede do tubo	[m ²]
A_{ef} :	Área efetiva de escoamento do próprio <i>swirler</i>	[m ²]
Z:	Número de pás	
K:	Constante	
e:	Espessura das pás	[m]

O coeficiente de bloqueio CB é introduzido no cálculo do número de *swirl* devido à espessura finita das pás direcionais.

As dimensões do *swirler* axial utilizado neste trabalho foram: $R_1=0,08$ mm; $R_3=78,5$ mm; $R_s=78,5$ mm; $R_h=21$ mm; $e=2$ mm; $Z=8$; e o range de variação do ângulo das pás foi $\alpha=\langle 20^\circ - 90^\circ \rangle$.

4.3 FORMAÇÃO DE POLUENTES

A emissão de poluentes, produtos da combustão de combustíveis fósseis e de biocombustíveis, alteram as concentrações naturais de alguns componentes presentes no meio ambiente, promovendo a aparição de alguns problemas ambientais como o *smog* fotoquímico, a chuva ácida, a formação de ozônio no nível do solo (troposfera) e o aquecimento global causado pela excessiva liberação de CO₂ na atmosfera. Além de alterar o meio ambiente, causam efeitos negativos no organismo dos seres vivos acima de certos valores limites de suas concentrações, tais como, problemas respiratórios, alterações genéticas, asfixia, problemas visuais, perda da consciência e até a morte (BAUKAL, 2001).

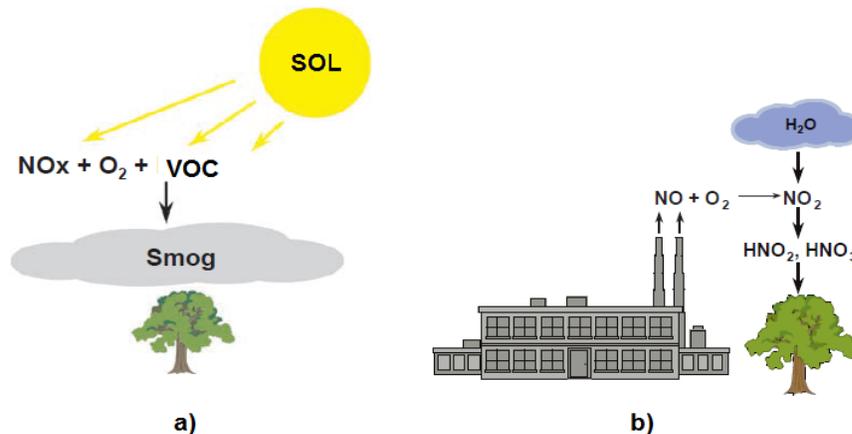
Entre os gases poluentes usuais nos produtos da combustão se tem os óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fuligem, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e compostos orgânicos voláteis (COVs)(CARVALHO; LACAVA, 2003), os quais são descritos a seguir.

4.3.1 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Os NO_x referem-se aos óxidos de nitrogênio, principalmente ao monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). Eles podem incluir óxido nitroso (N_2O), assim como outras combinações pouco comuns, tais como o tetróxido de nitrogênio (N_2O_4). Contudo os dois componentes de nitrogênio mais emitidos em processos de combustão são o NO, e NO_2 , sendo as quantidades de NO formadas, muito maiores que as de NO_2 (CARVALHO; LACAVA, 2003; BAUKAL, 2001).

Dos poluentes atmosféricos, o NO_x é aquele que de forma direta apresenta menos riscos para a saúde. No entanto, o NO_x é o precursor principal da formação de “smog” fotoquímico (CARVALHO; MCQUAY, 2004) e da chuva ácida, Figura 4.4.

Figura 4.4 – Problemas ambientais gerados pelos NO_x : a) smog fotoquímico e b) chuva ácida.



Fonte: BAUKAL (2001).

A formação do “smog” fotoquímico resulta da reação entre poluentes sob forte luz solar. Os componentes do “smog” incluem ozônio, NO_x, componentes orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds*, VOC), SO₂, aerossóis e material particulado (CARVALHO; LACAVA, 2003). Entanto a chuva ácida é gerada pela interação entre o NO₂ formado na atmosfera e a chuva, sendo o NO₂ descomposto ao entrar em contato com a água produzindo ácido nitroso (HNO₂) e ácido nítrico (HNO₃), os quais são altamente corrosivos (BAUKAL, 2001) e prejudiciais para as plantas, arvores, e estruturas feitas pelo homem, tais como construções, pontes, etc.

Quando é discutida a formação de óxidos de nitrogênio a partir do nitrogênio contido no ar atmosférico, refere-se especificamente ao óxido nítrico (principal óxido de nitrogênio emitido no processo de combustão) formado em sistemas de combustão, sendo considerado que o combustível não contém átomos de nitrogênio quimicamente ligados a outros elementos químicos do combustível (GLASSMAN, 2008).

Na combustão de combustíveis que não contêm nitrogênio na sua composição elementar, o óxido nítrico (NO) é formado por meio de quatro mecanismos químicos ou rotas que envolvem o nitrogênio do ar: O **térmico** (ou mecanismo de Zeldovich), o **Fenimore** (ou mecanismo imediato), o mecanismo **intermediado por N₂O** e o **mecanismo NNH**. O mecanismo térmico domina a formação de NO na combustão em alta temperatura em uma faixa de razões de equivalência um tanto ampla, enquanto o mecanismo de Fenimore é particularmente importante na combustão rica. O mecanismo intermediado por N₂O parece ter um importante papel na produção de NO em processos de combustão muito pobres em temperaturas baixa, entanto o mecanismo NNH é o mais novo ator integrado às rotas conhecidas de formação de NO (TURNS, 2013).

Mecanismo Térmico

Uma estimativa conservativa de sua taxa de formação para sistemas pré-misturados pode ser feita pela consideração de equilíbrio químico dado pela reação (4.15)



No entanto, a formação do NO não surge de um simples ataque de oxigênio molecular sobre o nitrogênio. Na realidade, o N₂ atmosférico reage com átomos de oxigênio provenientes da dissociação de O₂ ou da reação entre H e O₂, formando os radicais O e OH (CARVALHO; LACAVA, 2003)



Originando o mecanismo reacional chamado mecanismo térmico ou de Zeldovich, apresentado pelas reações (4.17) e (4.18)



As quais podem ser estendidas ao incluir a reação



Os coeficientes das taxas das reações (4.17) a (4.19) em m³/kmol.s são:

$$k_{\text{X.3f}} = 1,8 \cdot 10^{11} \exp[-38.370/T(\text{K})]$$

$$k_{\text{X.3r}} = 3,8 \cdot 10^{10} \exp[-425/T(\text{K})]$$

$$k_{\text{X.4f}} = 1,8 \cdot 10^7 \exp[-4680/T(\text{K})]$$

$$k_{\text{X.4r}} = 3,8 \cdot 10^6 \exp[-20.820/T(\text{K})]$$

$$k_{\text{X.5f}} = 7,1 \cdot 10^{10} \exp[-450/T(\text{K})]$$

$$k_{\text{X.5r}} = 1,7 \cdot 10^{11} \exp[-24.560/T(\text{K})]$$

O mecanismo de Zeldovich é acoplado à cinética química de combustão do combustível por meio das espécies químicas O₂, O e OH. Entretanto, em processos nos quais a combustão do combustível é completada antes que a formação de NO se torne significativa, os dois processos podem ser desacoplados. Neste caso, se as escalas de tempo características relevantes forem suficientemente longas, pode-se supor que as concentrações de N₂, O₂, O e OH estejam nos seus

valores de equilíbrio e que os átomos de N se encontrem em um estado estacionário (TURNS, 2013).

O mecanismo térmico é bem sensível à temperatura, não unicamente pela alta energia de ativação da reação (4.17), (320 kJ/mol), se não também porque a concentração de átomos de oxigênio na chama aumenta rapidamente com o acréscimo da temperatura (DEAN; BOZZELLI, 2000).

Mecanismo Imediato ou de Fenimore

Na região próxima à chama as reações são rápidas e ocorrem em um ambiente onde os hidrocarbonetos não são completamente consumidos (LACAVA, 2000). Assim, o mecanismo imediato considera os radicais presentes na frente de chama da combustão dos hidrocarbonetos com espécies nitrogenadas.

O esquema geral do mecanismo imediato consiste na reação dos radicais de hidrocarbonetos com o nitrogênio molecular formando aminas e compostos com o grupo ciano (CN). As aminas e os compostos com o grupo ciano são então convertidos para compostos intermediários que finalmente formam NO.



Sendo a reação (4.20) a rota principal e a sequência que limita a taxa de formação de NO, e para razões de equivalência menores a 1,2 aproximadamente, a formação de NO a partir de HCN segue a seguinte sequência em cadeia:



Para razões de equivalência mais ricas que 1,2, outras rotas se abrem e a cinética química torna-se mais complexa (TURNNS, 2013).

Mecanismo intermediado por N₂O

A reação (4.17) é uma rota para a reação de átomos de oxigênio com nitrogênio molecular. Outra é a formação intermediada por N₂O por meio de uma “reação de recombinação”, apresentada na reação (4.26).



Sendo que o “corpo de colisão” M coletivamente representa todas as moléculas presentes na mistura de gases (DEAN; BOZZELLI, 2000). Esse mecanismo é importante em condições pobres em combustível ($\phi < 0,8$) em baixa temperatura (TURNNS, 2013). O N₂O formado na reação (4.27) pode depois reagir com átomos de oxigênio e hidrogênio para formar NO.



A predição da formação de NO pelo mecanismo descrito é algo mais complicado que pelo mecanismo térmico, más não é tão complicado como o mecanismo imediato (DEAN; BOZZELLI, 2000).

Mecanismo NNH

Este caminho recentemente descoberto é particularmente importante na combustão de hidrogênio e para hidrocarbonetos com grande valor da razão entre átomos de carbono e de hidrogênio (TURNNS, 2013). Em condições de combustão com altas concentrações de radicais, ou seja, no frente de chama (DEAN; BOZZELLI, 2000), as duas reações a seguir constituem as principais etapas deste mecanismo.



Este mecanismo requer a participação de átomos de H para formar NNH de N₂ e átomos de O para reagir com o NNH.

Além dos mecanismos de oxidação do nitrogênio presente no ar atmosférico, outra fonte de NO é através das espécies nitrogenadas contidas no próprio combustível (LACAVA, 2000), sendo a quantidade de NO formado dependente não apenas do teor de nitrogênio, mas também da natureza das ligações químicas envolvendo o nitrogênio. Em geral, um composto nitrogenado primário é quebrado em radicais nitrogenados secundários (HCN, CN, NH₂, NH e N). Esses compostos intermediários são convertidos a NO pelas mesmas reações envolvidas no mecanismo de Fenimore (CARVALHO; LACAVA, 2003).

4.3.2 Óxidos de Enxofre (SO_x)

Os compostos de enxofre apresentam um problema duplo. Não só os seus produtos da combustão contribui para a poluição do ar, mas estes produtos são também muito corrosivos que causam problemas graves na operação de turbinas a gás e centrais elétricas (GLASSMAN, 2008).

Durante a combustão, praticamente todo o enxofre contido no combustível se oxida para SO₂ (CARVALHO e LACAVA, 2003). As emissões podem ser controladas e reduzidas ao remover o conteúdo de enxofre do combustível por meio de técnicas catalíticas de hidrodesulfurização, mas o custo das mesmas são altos (GLASSMAN, 2008).

Combustíveis com presença de enxofre queimam caracteristicamente com chamas de cor azul pálido, embora às vezes apresentem uma cor azul muito intensa. Esta cor é produzida como resultado da reação (4.31)



4.3.3 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) e fuligem

Os HAPs são uma classe de compostos orgânicos constituídos unicamente por átomos de carbono e hidrogênio em dois ou mais anéis aromáticos (MASTANDREA et al., 2005) condensados. Nos produtos de combustão são encontrados comumente HAPs com seis (HAPs alternantes) ou cinco carbonos (HPAs não alternantes) em seus anéis.

Estas espécies químicas são consideradas como as espécies químicas intermediárias entre a molécula original de combustível e as partículas primárias de fuligem (TURNNS, 2013), isto é, os HAPs são os precursores para a formação da fuligem e depósitos carbonáceos similares.

Uma característica dos HPAs é apresentar baixas pressões de vapor, pelo qual condensam rapidamente sobre as partículas sólidas dos produtos da combustão, ou podem ser liberadas da zona de combustão em forma de vapores, devido às altas temperaturas presentes. Os HPAs apresentam-se como sólidos em temperatura ambiente com valores de volatilidade pequenas (MASTANDREA et al., 2005).

Alguns dos HPAs são carcinogênicos e mutagênicos. Mastandrea et al. (2005) elaborou a Tabela 4.1, na qual são apresentados alguns HPAs potencialmente causadores de mutagenicidade nas pessoas.

Tabela 4.1 – Dados relativos ao efeito mutagênico de alguns HPAs

HPAs	Mutagenicidade
Fenantreno	+
Antraceno	-
Pireno	+
Benzofluorenos	?
Benzo[a]antraceno	+
Benzo[e]pireno	+
Benzo[a]pireno	+
Dibenz[a]antraceno	+
Benzo[ghi]perileno	+
Dibenzopirenos	+
2-Nitronaftaleno	-
1-Nitropireno	+

Fonte: (Mastandrea et al., 2005)

Mutagenicidade (teste de Ames): + (positivo); - (negativo); ? (inconcluso).

Da Tabela 4.1, é observado que dos testes de Ames para determinar o efeito mutagênico do HPAs apresentados, apenas o antraceno e o 2-nitronaftaleno deram negativo, e o benzofluoreno deu um resultado inconcluso, o qual impossibilita determinar seu efeito mutagênico. Os outros HPAs apresentam-se como compostos perigosos para a saúde humana, pelo qual quantidades pequenas ou nulas são desejadas no ambiente.

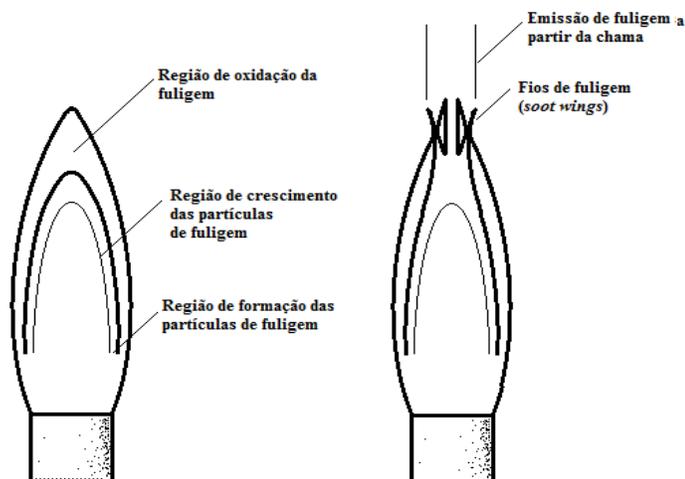
O particulado formado durante o processo de combustão com tamanho inferior a $0,1 \mu\text{m}$ é denominado fuligem (CARVALHO; LACAVA, 2003) e sua formação esta associado às reações de craqueamento dos hidrocarbonetos, ou seja, complexas reações em fase gasosa que geram núcleos condensados sólidos (WILLIAMS, 1976).

De Turns (2013), a formação e emissão de fuligem em chamas do tipo não pré-misturadas é descrita por um mecanismo de quatro etapas:

- Formação de espécies químicas precursoras
- Nucleação de partículas
- Crescimento superficial e aglomeração de partículas
- Oxidação de partículas

A Figura 4.5 apresenta a formação de fuligem em uma chama tipo jato laminar não pré-misturada.

Figura 4.5 - Formação e destruição de fuligem em chamas em jato laminar



Fonte: Turns (2013)

Sendo observada a formação de fuligem na parte inferior da chama, a qual é iniciada pela formação de espécies químicas precursoras da fuligem seguido da nucleação das mesmas (etapa 1 e 2), as partículas formadas escoam através da chama, sendo expostas a uma atmosfera de espécies químicas oriundas da pirólise do combustível experimentando crescimento superficial e aglomeração (etapa 3), estas partículas constituem a fuligem, as quais continuam escoando na chama até a ponta da mesma chegando a uma região oxidante (etapa 4). Dependendo do tipo de combustível e do tempo de residência na chama, os particulados da fuligem formados podem não ser oxidados completamente durante o seu percurso através das regiões oxidantes da chama (chama fuliginosa) e com alta temperatura. Neste caso, “fios” de fuligem (**fumaça**) podem se tornar visíveis irrompendo através da chama, como é observado no desenho esquerdo da Figura 4.5.

A tendência de se ter emissões de fuligem, em ordem crescente, segue a sequência: **alcanos**, **alcenos** (olefinas), **alcinos** e **aromáticos**. A estrutura do combustível é crucial para determinar a tendência de formação de fuligem (TURNNS, 2013). Sendo encontrado que em combustíveis aromáticos existe uma tendência grande em formar fuligem, inclusive em processos de combustão pobres, com razões de equivalência abaixo de 0,87 (WISSMILLER, 2009).

Na combustão de combustíveis líquidos, a formação de fuligem é observada com uma alta intensidade apesar de que as reações de formação acontecem em fase gasosa, isto é devido às limitações de transferência de massa entre o combustível e oxidante (CHIGIER 1981). Na queima de combustíveis líquidos os compostos voláteis são misturados com o oxigênio formando uma mistura inflamável, sendo que os compostos mais voláteis vaporizam rapidamente, no entanto os menos voláteis, permanecendo muito tempo em elevadas temperaturas, podem sofrer degradação térmica levando à formação de coque (LAWN et al, 1987). O coque formado ainda pode ser convertido a CO e CO₂ através das reações de superfície participativa (LACAVA, 2000).





A reação (4.33) é considerada a mais importante do mecanismo, no entanto, seu desenrolar dependerá da quantidade de oxigênio no ambiente da partícula de coque.

4.3.4 Monóxido e dióxido de Carbono (CO e CO₂)

O monóxido de carbono (CO) é geralmente produzido em quantidades bem pequenas (vestigiais) em muitos processos de combustão como resultado da combustão incompleta, enquanto o dióxido de carbono (CO₂) é produzido em condições acima ou perto da estequiométrica. O CO e CO₂ são gases incolores, inodoros, os quais podem afetar os seres vivos ao deslocar o oxigênio que é transportado ao interior do corpo dos mesmos. A afinidade do CO com a hemoglobina é de aproximadamente 300 vezes mais da afinidade do oxigênio com a hemoglobina (BAUKAL, 2001).

O CO₂ é encontrado na atmosfera em concentrações medias de 0,03% (base volumétrica). As concentrações de 3 a 6% podem causar dores de cabeça, dispneia, e transpiração, enquanto as concentrações entre 6 e 10 %, além dos dores de cabeça podem causar tremores, distúrbios visuais e perda da consciência. Já as concentrações acima de 10% podem causar perda da consciência, levando à morte (BAUKAL, 2001).

As concentrações de CO em uma chama são maiores a aquelas concentrações em equilíbrio, sob condições estequiométricas. A taxa de produção de CO é tipicamente muito rápida, e as taxas de oxidação do CO são governadas pela temperatura local da chama e a concentração de radicais. Se a temperatura da chama sofre uma queda ou os radicais são eliminados por algumas rotas de reação, o CO falhará para oxidar, sobrevivendo como uma espécie estável na exaustão (WISSMILLER, 2009).

A combustão de hidrocarbonetos pode ser caracterizada simplisticamente como um processo em duas etapas globais: a primeira envolve a quebra do combustível para monóxido de carbono, enquanto a segunda etapa é a oxidação final do monóxido de carbono para dióxido de carbono (TURNS, 2013).

A reação de oxidação do CO é um processo relativamente lento, sendo acelerado pela presença de espécies hidrogenadas. Pequenas quantidades de H₂O ou H₂ podem ter um grande efeito na taxa de oxidação. Admitindo que a água é a principal espécie portadora de hidrogênio, as quatro etapas a seguir descrevem a oxidação de CO.



Sendo a reação (4.36) lenta, a qual não contribui significativamente para a formação de CO₂, mas atua iniciadora da reação em cadeia. A reação de oxidação (4.38), também é uma etapa de propagação, produzindo H que reage com O₂ para formar OH e O, reação (4.39). Esses radicais, por sua vez, alimentam a etapa de oxidação (4.38) e a primeira etapa de ramificação (4.37). A etapa (4.38) é a principal reação no esquema de reação em cadeia (TURNES, 2013).

4.3.5 Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

Geralmente são hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos de baixa massa molecular, tais como álcoois, cetonas, ésteres, e aldeídos. COVs típicos incluem benzeno, acetona, acetaldeído, clorofórmio, tolueno, metanol e formaldeído. Esses compostos são considerados poluentes regulamentados porque eles podem causar *smog* fotoquímico e depleção da camada de ozônio quando são liberados na atmosfera (BAUKAL, 2001).

5 MÉTODO DA MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Antes de 1958 todos os cálculos de equilíbrio foram realizados usando o método da constante de equilíbrio (ZELESNIK; GORDON, 1967), a qual emprega reações independentes que associam um subconjunto das espécies químicas do sistema, individualizando subsistemas. O método de minimização da energia livre de Gibbs considera o sistema todo, o qual em condições de equilíbrio, o valor da energia livre de Gibbs do sistema atinge até um mínimo quando a transformação que sofre o sistema é a pressão e temperatura constante. A energia livre de Gibbs total do sistema a uma pressão P e uma temperatura T constituído por diferentes espécies químicas é expressa como uma função por:

$$G_{\text{sistema}} = F(T, p, n_i^\alpha) \quad (5.1)$$

Sendo G_{sistema} a energia livre de Gibbs total do sistema, n_i o número de mols da espécie química, e α a fase da espécie química.

5.1 UTILIZAÇÃO DO MÉTODO NOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO

O conhecimento da composição em equilíbrio químico de um sistema químico formado pelos produtos de um processo de combustão permite calcular as propriedades termodinâmicas do mesmo. Estas propriedades podem ser aplicadas para muitos problemas em engenharia, como no projeto e análise de equipamentos, tais como compressores, turbinas, injetores, motores, trocadores de calor e equipamentos de processos químicos.

Para um processo de combustão, os produtos da combustão podem individualizar um sistema (fechado ou aberto), os quais podem se achar em fase condensada (sólido e líquido) ou não condensada (gasoso).

A energia livre de Gibbs total de um sistema formado por diversas espécies químicas em diferentes fases (gasosa, líquida e sólida) é calculada pela equação (5.2).

$$G_{\text{sistema}} = \sum_{i=1}^N n_i^g [\bar{G}_{f,i}^o + RT \ln a_i] + \sum_{i=N+1}^L n_i^{l,s} [\bar{G}_{f,i}^o + RT \ln a_i] \quad (5.2)$$

Sendo:

\bar{G}_f^0 : Energia livre de Gibbs de formação no estado padrão na temperatura especificada, kJ/mol.

R: Constante universal dos gases, kJ/mol-K.

T: Temperatura do sistema, K.

a: Atividade

Os produtos de combustão em sua maior parte deixam a câmara de combustão em fase gasosa, pelo qual pode ser considerado um comportamento de gás ideal. Assim, a equação (5.2) pode ser simplificada, eliminando o termo associado a espécies químicas condensadas. Para o caso do sistema apresentar componentes em fase condensada, a atividade destas espécies químicas em seu estado padrão é igual à unidade, enquanto que para as espécies químicas com comportamento de gases ideais, a sua atividade é calculada baseada em sua fração molar e a pressão do sistema (OTT, GOATES, 2000; NERON et al., 2012).

$$a_{i(l,s)} = 1 \quad (5.3)$$

$$a_{i(g)} = \frac{y_i p}{p^0} \quad (5.4)$$

y_i : fração molar

p^0 : pressão do estado de referência (100 kPa)

A equação (5.2) em forma adimensional aplicada aos produtos de um processo de combustão é expressa pela equação (5.5).

$$\frac{G_{\text{sistema}}}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left[\frac{\bar{G}_{f,i}^0}{RT} + \ln \frac{n_i p}{n_t p^0} \right] \quad (5.5)$$

Em processos de combustão em condições adiabáticas, altas temperaturas são desenvolvidas, produzindo a dissociação das espécies majoritárias dos produtos (TURNS, 2013), assim as espécies químicas majoritárias dos produtos na temperatura de chama adiabática dissociam-se em condições de temperatura e pressão constante até alcançar o equilíbrio químico, isto é até que a equação (5.5) atinja um valor mínimo.

A massa dos elementos químicos que compõem as espécies químicas de um sistema composto é constante, antes e depois de sofrer alguma reação, independentemente de como os elementos químicos estão distribuídos nas espécies químicas (ZELESNIK; GORDON, 1967), portanto, os reagentes e produtos envolvidos em um processo de combustão estão sujeitos a esta mesma restrição. Isto é expresso pela equação (5.6) como uma restrição de igualdade imposta pela conservação de massa dos elementos químicos. A equação (5.6) é escrita para a espécie elementar j , sendo N o número de espécies químicas presentes nos produtos da combustão, b_{ji} o número de mols da espécie elementar j na espécie química i , b_j o número de mols totais do elemento j . Os subscritos P e R referem-se aos produtos e aos reagentes, respetivamente.

$$\sum_{i=1}^N (b_{ji}n_i)_P - (b_j)_R = 0 \quad (5.6)$$

i : 1, 2, ..., N .

j : 1, 2, ..., K .

O problema de minimizar a equação (5.1) sujeita às restrições de conservação de massa das espécies elementares do sistema é resolvido empregando técnicas de otimização, sendo utilizada, por exemplo, o método de multiplicadores de Lagrange, método empregado por alguns autores (SHABBAR; JANAJREH, 2013; MENDIBURU, 2014; JARUNGTHAMMACHOTE; DUTTA, 2008; RASHIDI, 1998; GORDON e McBRIDE, 1994; ZELESNICK e GORDON, 1967).

O método de multiplicadores de Lagrange define uma função chamada de Lagrange, a qual é uma combinação linear das equações (5.5) e (5.6). Utilizando multiplicadores de Lagrange (λ_j) vinculados a cada espécie elementar, a função de Lagrange é expressa pela equação (5.7).

$$L(n_i, \lambda_j) = \frac{G_{\text{sistema}}}{RT} - \sum_{j=1}^K \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N (b_{ji}n_i)_P - (b_j)_R \right) \quad (5.7)$$

A despeito de G_{sistema} depender da temperatura e pressão, a transformação experimentada pelos produtos da combustão é levada à pressão e temperatura constante (temperatura de chama adiabática), logo a função L depende apenas de n_i e λ_j . As equações necessárias para determinar o valor das variáveis n_i e λ_j são fornecidas pela condição necessária de L apresentar um extremo (RAO, 1996).

$$\frac{\partial L}{\partial z_i} = 0 \quad (5.8)$$

Sendo

$$z_i = n_i, \lambda_j$$

Para $z_i = n_i$, a equação (5.8) é expressa como na equação (5.8a).

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{\bar{G}_{f,i}^0}{RT} + \ln \frac{n_i p}{n_t p^0} \right] - \sum_{j=1}^K \lambda_j (b_{ji})_p = 0 \quad (5.8a)$$

Para o caso de $z_i = \lambda_j$, a equação (5.8) fica igual à equação (5.6), isto é, a equação de conservação da massa das espécies elementares.

O número de incógnitas associadas ao problema de otimização correspondem ao número de variáveis independentes da função de Lagrange L, isto é N+K. Por outro lado a equação (5.6) fornece M equações e a equação (5.8a) proporciona N equações, correspondentes ao número de espécies elementares e à quantidade de compostos no sistema, respetivamente. Portanto o valor das incógnitas (número de mols e multiplicadores de Lagrange) do problema pode ser determinado ao resolver o sistema de equações não lineares geradas pela aplicação da equação (5.6) de conservação de massa das espécies elementares e a equação (5.5) na equação (5.8a) para o cálculo da energia livre de Gibbs das espécies químicas.

Em modelos de combustão, quando a temperatura dos produtos da combustão é uma incógnita, a primeira lei da termodinâmica é aplicada, a qual pode ser simplificada considerando a variação da energia cinética e potencial desprezíveis. Para processos de combustão adiabática, sem intercâmbio de trabalho com os arredores, a primeira lei da termodinâmica é expressa como:

$$\sum_{i=1}^N (\dot{n}_i \bar{h}_i)_p - \sum_{i=1}^N (\dot{n}_i \bar{h}_i)_R = 0 \quad (5.9)$$

Assim, o novo sistema de equações é fechado pela aplicação da primeira lei da termodinâmica, obtendo a equação (5.9) para a adicional variável temperatura (T).

6 ESTUDO TEÓRICO DA COMBUSTÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS

Neste trabalho é apresentado um modelo de equilíbrio não estequiométrico utilizando o método de “minimização da energia livre de Gibbs” para determinar as frações molares dos produtos de um processo de combustão, cujo desenvolvimento foi simulado em condições de pressão constante (pressão atmosférica). Processos de combustão à pressão constante são observados em câmaras de combustão de fornos e turbinas a gás.

A predição das emissões em um processo de combustão empregando modelos de equilíbrio pode ser bastante favorável em relação à sua praticidade e economia. Processos de combustão desenvolvidos em condições extremas, como em temperaturas ou pressões muito elevadas, precisam de equipamentos feitos de materiais especiais, os quais podem ser custosos e difíceis de serem obtidos. Por outro lado, a predição dos produtos resultantes da queima de novos combustíveis pode ser estimada a partir de modelos de equilíbrio, fornecendo a tendência de formação e as quantidades máximas e mínimas das espécies químicas estáveis formadas, as quais diferem das medidas reais pelas condições idealizadas do processo, mas fornecem os limites favoráveis e desfavoráveis da queima com relação às emissões.

6.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE EQUILÍBRIO

Além do OPP, o óleo diesel (OD) é utilizado como combustível de comparação, assim como a mistura entre eles em diferentes proporções volumétricas. Óleo pirolítico de pneus de baixo enxofre (OPPBE) foi considerado, adicionalmente, no estudo teórico, cujas propriedades foram obtidas da literatura (AYDIN; CUMALI, 2012), com o objetivo de comparar as emissões de SO_2 com as emitidas pelo OPP e OD, assim como de suas misturas. O modelo apresentado leva em conta uma mistura perfeita entre o vapor de combustível líquido e o oxidante, obtendo assim uma queima homogênea.

6.1.1 Fórmula química do combustível

O modelo teve por base os dados da composição elementar dos combustíveis considerados: OPP, OPPBE e OD. O OPP foi obtido de uma doação feita pela empresa POLIMIX. A composição elementar do OPP, bem como as suas propriedades, foi obtida no trabalho de Coronado (2015) e no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Os resultados desta caracterização são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição e algumas propriedades do óleo pirolítico de pneus (OPP).

Dados experimentais	Óleo pirolítico de pneus	Método
Carbono (% em massa) *	87,10	CHNS/O Analyzer
Hidrogênio (% em massa) *	9,65	CHNS/O Analyzer
Nitrogênio (% em massa) *	0,60	CHNS/O Analyzer
Enxofre (% em massa) *	0,89	CHNS/O Analyzer
Oxigênio (% em massa) *	1,76	Por diferença
Massa específica [kg/m ³] *	920,70	ABNT NBR 14065
Viscosidade cinemática [cSt] **	3,88	ABNT NBR 10441
Poder Calorífico Superior [MJ/kg] **	42,04	ASTM D5468 / ASTM D240

* Coronado (2015)

** Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

As informações da composição elementar do OPPBE e OD foram obtidas da literatura, tendo sido adotados os dados de Williams et al. (1998) para o OD, e os de Aydin e Cumali (2012) para o OPPBE. A Tabela 6.2 apresenta a composição elementar para o OPPBE e OD, enquanto a Tabela 6.3 algumas propriedades físicas dos mesmos.

Tabela 6.2 - Composição elementar do OPPBE e OD

Elemento (% massa)	OPPBE ^b	OD ^a
Carbono	87,47	87.10
Hidrogênio	10,14	12.6
Nitrogênio	1,19	0.05
Oxigênio	0,98	0.05
Enxofre	0,22	0.20

Fonte: William et al., (1998)^a e Aydin e Cumali (2012)^b

Tabela 6.3 - Propriedades físicas do OPPBE e do OD

Propriedades	OPP ^b	OD ^a
Massa específica (20°C, g/cm ³)	0.934	0.78
Viscosidade cinemática (40 °C, mm ² /s)	3.7	3.3
Número de cetano	48	-
Ponto de fulgor (°C)	54	75
Poder calorífico superior (MJ/kg)	43.57	46.0

Fonte: William et al., (1998)^a e Aydin e Cumali (2012)^b

Da composição elementar é estimada uma fórmula empírica para a molécula do OPP, OPPBE e OD na forma $C_{x_C}H_{x_H}O_{x_O}N_{x_N}S_{x_S}$, similar à empregada por Kayadelen e Ust (2013), sendo x_i o número de mols da espécie química elementar j (C, H, O, N e S) na molécula de combustível, a qual é calculada pela equação (6.1)

$$x_j = \frac{\%X_j \cdot PM_C}{\%X_C \cdot PM_j} \quad (6.1)$$

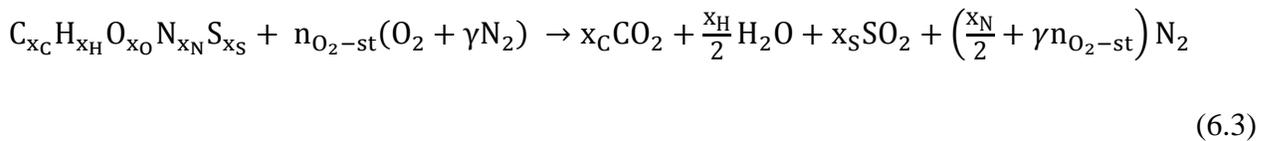
Sendo calculado o número de mols das espécies químicas elementares com referência a um mol de carbono ($x_C = 1$) presente na molécula de combustível. A massa molecular da molécula de combustível é calculada pela equação (6.2).

$$PM_{C_{x_C}H_{x_H}O_{x_O}N_{x_N}S_{x_S}} = \sum_{i=1}^5 x_j \cdot PM_j \quad (6.2)$$

6.1.2 Entalpia de formação

Para o estudo da combustão dos combustíveis de interesse, o conhecimento da entalpia de formação dos combustíveis é importante, porque permite calcular a energia liberada na queima dos mesmos. A entalpia de formação do OPP, OPPBS e OD não é conhecida, assim, uma estimativa de seu valor é determinada a partir da definição do poder calorífico superior, o qual é um dado conhecido. Segundo Carvalho e McQuay (2007), para um combustível com presença de enxofre em sua composição elementar, a entalpia de formação é calculada considerando que o carbono, hidrogênio e enxofre todo do combustível é convertido para CO₂, H₂O e SO₂.

A reação estequiométrica da combustão completa de uma molécula de combustível com ar como oxidante é apresentada na reação (6.3).



Com n_{O_2-st} e γ representando a quantidade de oxigênio estequiométrico e a razão entre o número de mols de nitrogênio e o número de mols de oxigênio presentes no ar, respetivamente. Da reação estequiométrica (6.3), essas quantidades são calculadas pelas equações (6.4) e (6.5).

$$n_{O_2-st} = x_C + \frac{x_H}{4} + x_S - \frac{x_O}{2} \quad (6.4)$$

$$\gamma = \frac{n_{N_2-ar}}{n_{O_2-ar}} \quad (6.5)$$

A entalpia de formação no estado padrão é calculada pela equação (6.6), a partir das quantidades das espécies químicas presentes na reação estequiométrica (6.3).

$$(\bar{h}_f^0)_{C_{x_C}H_{x_H}O_{x_O}N_{x_N}S_{x_S}} = x_C (\bar{h}_f^0)_{CO_2} + \frac{x_H}{2} (\bar{h}_f^0)_{H_2O} + x_S (\bar{h}_f^0)_{SO_2} + PCS \quad (6.6)$$

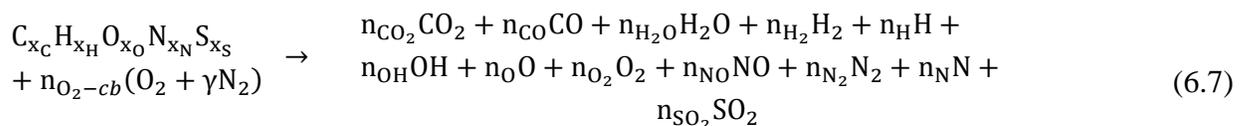
Os dados do poder calorífico superior são fornecidos das Tabelas 6.1 e 6.3. Porém, como as unidades estão expressas em MJ/kg e os valores da entalpia, segundo a equação empírica de ajuste apresentada no **APÊNDICE I**, são expressos em unidades molares, o poder calorífico

superior é multiplicado pela massa molecular do combustível correspondente, a qual é calculada a partir da equação (6.2), para homogeneizar a equação (6.6).

6.1.3 Produtos obtidos no processo de combustão

A fórmula química empírica empregada no estudo da combustão do OPP, OPPBE e do OD, por possuírem enxofre (S) em sua composição, considera-se que todo o S contido no combustível se oxida a SO_2 (CARVALHO; LACAVA, 2008). Assim, nos produtos da combustão é considerada apenas a presença de SO_2 , juntamente com 11 espécies químicas: CO_2 , CO , H_2O , H_2 , H , OH , O , O_2 , NO , N_2 e N , como foi considerado por Rakoupolos (1994). Outros trabalhos de modelos de equilíbrio químico dos produtos de combustão consideraram 10 (KAYADELEN e UST, 2013; RASHIDI, 1998) e 13 espécies químicas (RASHIDI, 1998), respectivamente. Em (RASHIDI, 1998) as duas espécies adicionais foram o N_2O e NO_2 , mas no presente modelo de equilíbrio químico, essas espécies químicas foram desprezíveis, pois a quantidade de NO é muito maior que as anteriores (CARVALHO e McQUAY, 2007).

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



A reação global apresentada acima é modificada para o caso da mistura do OPP com OD, sendo substituído o mol de combustível com fórmula $C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S}$ pela fórmula apresentada na equação (6.8).

$$C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S} = n_{\text{OPP}}(C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S})_{\text{TPO}} + n_{\text{OD}}(C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S})_{\text{DO}} \quad (6.8)$$

Com a seguinte condição

$$n_{\text{OPP}} + n_{\text{DO}} = 1 \quad (6.9)$$

Os cálculos das concentrações das espécies químicas dos produtos em equilíbrio foram feitos para uma faixa de razão de equivalência (Φ) entre 0,6 e 1,4, com a finalidade de simular condições de combustão pobre e rica, e assim prever o comportamento da formação das espécies químicas envolvidas na reação global de combustão (6.7).

O método da minimização de energia livre de Gibbs aplicado nos produtos da combustão do OPP, OPBE e OD, considerou uma reação de combustão adiabática, desenvolvida a uma pressão constante (correspondente ao estado padrão), a qual é típica em câmaras de combustão de turbinas a gás (MENDIBURU, 2012). O modelo considerou 19 variáveis correspondentes ao número de mols das 12 espécies químicas nos produtos, o número total de mols dos produtos (n_T), a temperatura de chama adiabática (T_{ad}), e os 5 multiplicadores de Lagrange (vinculados às 5 espécies elementares: C, H, O, N e S), introduzidos na solução do modelo de equilíbrio pelo método de minimização da energia livre de Gibbs da mistura dos produtos. As 19 equações necessárias para dar solução ao modelo de equilíbrio químico proposto são fornecidas pelas equações (5.6), (5.8a) e (5.9), as quais constituem um sistema de equações não lineares. O sistema de equações não lineares foi resolvido empregando-se uma função incorporada “*fsolve*” do software matemático MATLAB.

6.2 RESULTADOS DO ESTUDO TEÓRICO DA COMBUSTÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS

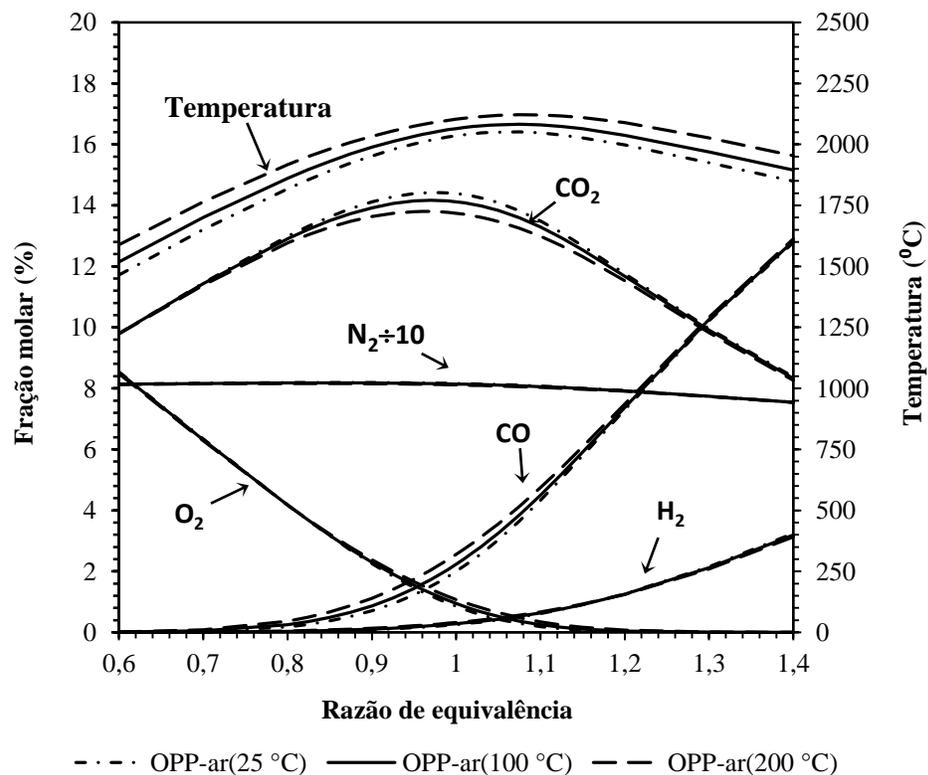
Os resultados são divididos em três partes. A primeira parte expõe os resultados das frações molares e temperatura de chama adiabática de um processo de combustão adiabático, desenvolvido à pressão constante (pressão ambiente), utilizando OPP como combustível à temperatura de 25 °C e ar como oxidante, à temperatura de 25, 100 e 200 °C, simulando as duas últimas temperaturas do ar, como uma condição de pré-aquecimento do mesmo. A segunda parte apresenta os resultados das emissões e temperatura de chama adiabática dos produtos da combustão adiabática do OPP, OPPBE e OD a uma pressão constante, sem pré-aquecimento do ar. Esta parte tem como finalidade comparar as emissões de poluentes da queima desses três combustíveis. A última parte mostra os resultados dos produtos e temperatura de chama

adiabática da combustão da mistura do OPP e OD nas proporções volumétricas de 10, 30, 50, 70 e 90 % de OPP na mistura (10OPP-90OD, 30OPP-70OD, 50OPP-50OD, 70OPP-30OD e 90OPP-10OD), sendo o processo de combustão levado a pressão constante (pressão ambiente), com o combustível e o oxidante à temperatura ambiente (25 °C) sem pré-aquecimento.

6.2.1 Resultados do estudo teórico da combustão do OPP à pressão constante com pré-aquecimento do ar da combustão.

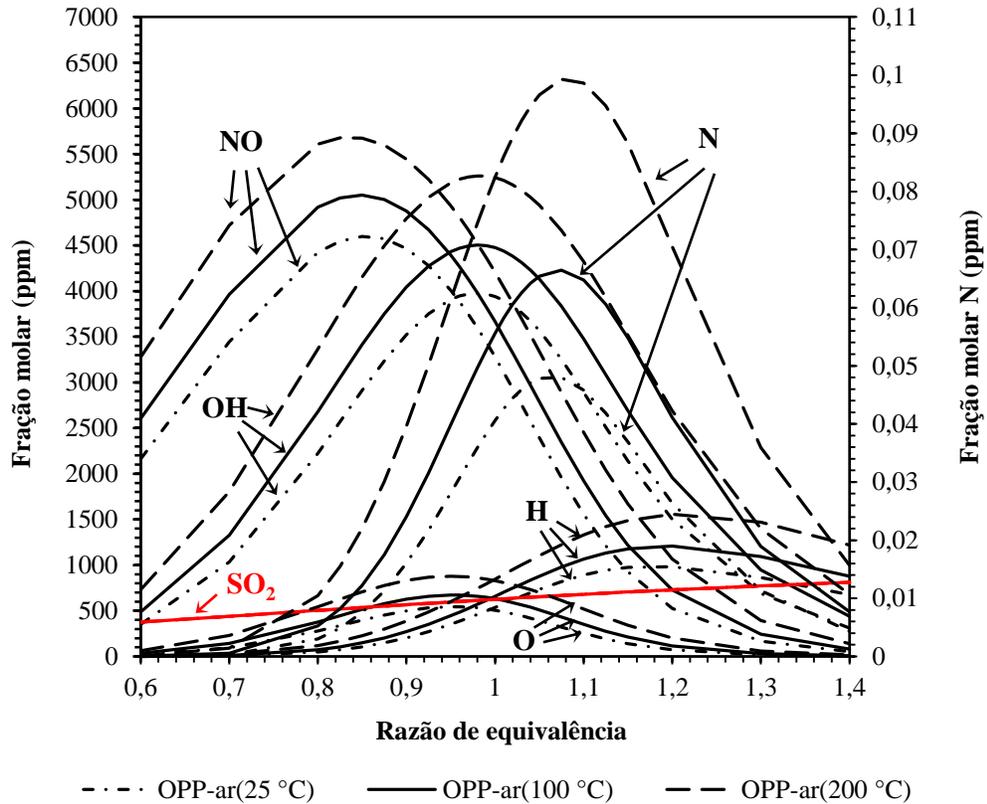
Os resultados são apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2 mostram as frações molares dos produtos (CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 , N_2 , H , O , OH , NO , N e SO_2) e temperatura de chama adiabática da combustão do OPP em função da razão de equivalência em uma faixa de 0,6 a 1,4.

Figura 6.1– Frações molares em base seca de CO_2 , CO , O_2 , H_2 , N_2 e temperatura de chama adiabática da combustão do OPP utilizando ar pré-aquecido a 100 e 200 °C.



Fonte: Autoria própria

Figura 6.2– Frações molares em base seca de NO, N, OH, H, O e SO₂ da combustão do OPP utilizando ar pré-aquecido a 100 e 200 °C.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Figura 6.1 indicam que a máxima formação de CO₂ é atingida para uma razão de equivalência 0,95, aproximadamente, isto é, quando a mistura é ligeiramente pobre e a presença de CO é insignificante, dado que a oxidação do CO a CO₂ e O é maximizada pela aparição de alta concentração de OH na razão de equivalência indicada. O pré-aquecimento do ar promove a dissociação do CO₂, causando uma diminuição deste e por sua vez aumenta a formação de CO e O.

A quantidade formada de NO é máxima para o intervalo de razão de equivalência entre 0,8 e 0,9. Para um valor de razão de equivalência maior que 0,9, a quantidade de NO começa a diminuir como consequência da menor presença de O₂ na mistura reagente, isto é, em condições ricas de combustível. Por outro lado, em razões de equivalência menores que 0,8 a quantidade de

NO é menor, pois sua formação depende principalmente do mecanismo térmico, como foi referido na seção 4.3, e os valores de temperatura têm uma queda significativa devido ao aumento da vazão do ar nos reagentes, no entanto com o pré-aquecimento do ar, a formação de NO é favorecida, sendo maior quanto mais é pré-aquecido o ar, como é observado na Figura 6.2.

Segundo o modelo de equilíbrio químico, considerando apenas a espécie química SO_2 como o único tipo de óxido de enxofre presente nos produtos da combustão, a sua quantidade é fixa e igual ao teor de enxofre na composição elementar do combustível, mas sua concentração nos produtos da combustão aumenta com a diminuição do número de mols dos produtos, isto é, com o aumento da razão de equivalência (menor quantidade de ar na combustão). O valor das frações molares de SO_2 para o intervalo de razão de equivalência entre 0,6 e 1,4 se encontram entre 375 e 810 ppm, sendo a influência da temperatura do ar de combustão pouco significativa na mudança desses valores.

A temperatura de chama adiabática é afetada pelo pré-aquecimento do ar, a qual proporciona uma quantidade de energia adicional ao sistema adiabático, sendo traduzida como um aumento da temperatura dos produtos da combustão do óleo pirolítico. Os resultados indicam que o valor máximo da temperatura de chama adiabática é de 2121 °C (ar pré-aquecido até 200 °C), a qual não ocorre para uma reação de combustão estequiométrica, com exceção de uma região ligeiramente rica, isto é, para uma razão de equivalência aproximadamente de 1,08.

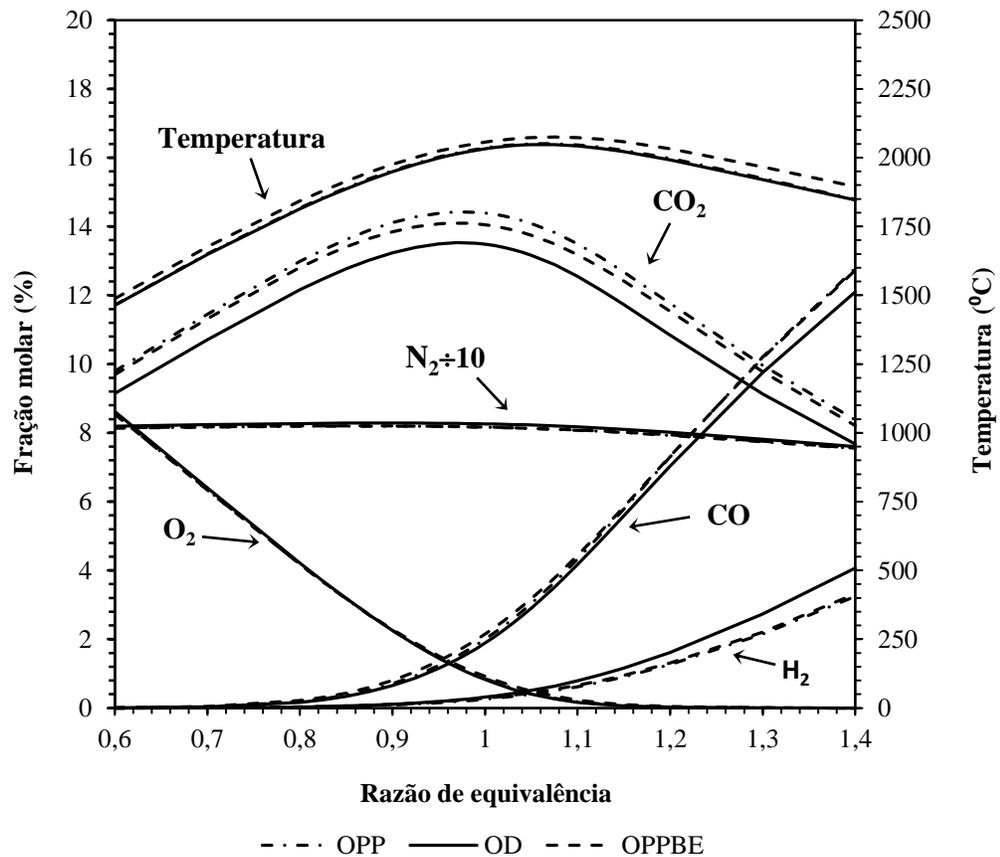
Segundo Turns (2013), o fato de a temperatura máxima estar do lado da reação de combustão rica ($\phi > 1$), é uma consequência do comportamento de dois fatores: do calor de combustão e da inércia térmica da mistura produtos de combustão. Ambos decrescem para valores de razão de equivalência acima da estequiometria, com a diferença de que o segundo (inércia térmica) decresce mais abruptamente com a razão de equivalência do que o primeiro, até o valor da razão de equivalência onde a temperatura é máxima. Além da razão de equivalência, onde a temperatura é máxima, o calor de combustão diminui mais abruptamente do que o da inércia térmica.

A presença simultânea de CO , O_2 e H_2 nas condições estequiométricas é consequência da dissociação. Sob condições estequiométricas de combustão completa, isto é, sem dissociação, as concentrações dessas espécies químicas seria zero.

6.2.2 Resultados do estudo teórico da combustão do OPP, OPPBE e OD à pressão constante, sem pré-aquecimento do ar de combustão.

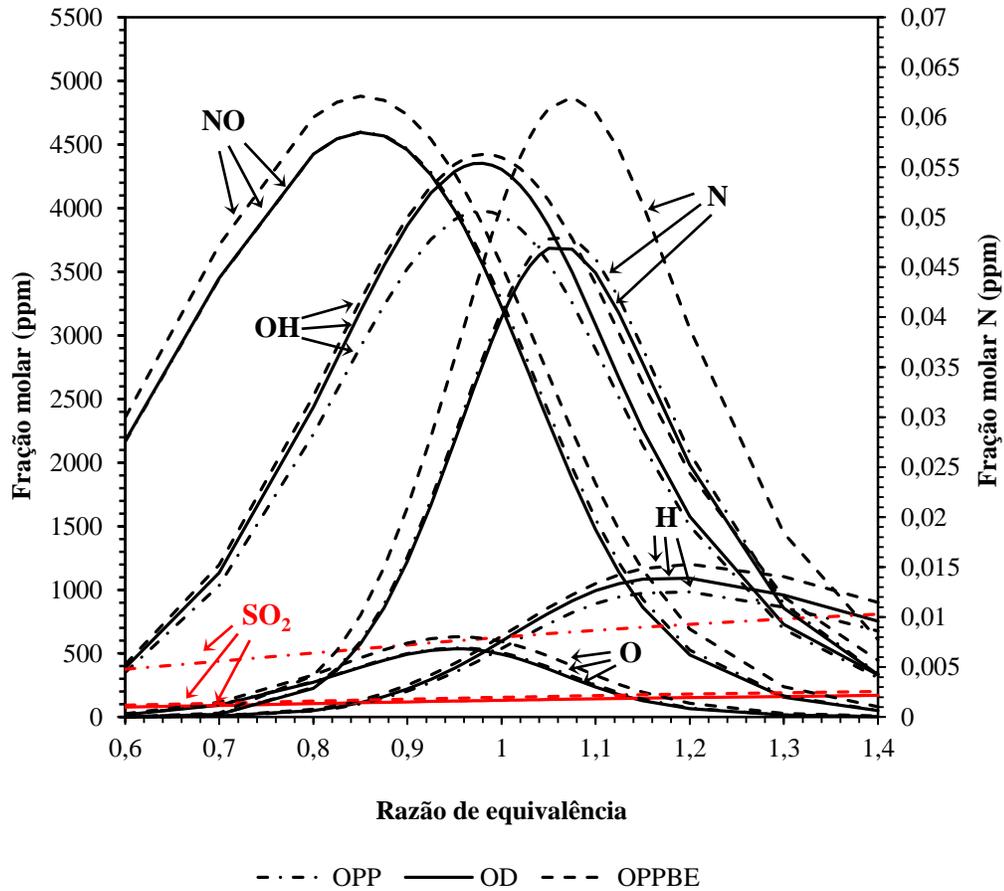
Os resultados da combustão do OPP, OPPBE e OD são apresentados juntos nas Figuras 6.3 e 6.4. Nestas, são apresentadas a temperatura de chama adiabática e as frações molares, em base seca, dos compostos CO_2 , CO , O_2 , H_2 , N_2 (Figura 6.3), e NO , OH , N , H , O , SO_2 (Figura 6.4), respectivamente. É observado que os produtos da combustão do OPPBE e OD são muito próximos, o que é um indicador dos benefícios de dessulfurizar o OPP antes de seu uso como combustível.

Figura 6.3 – Frações molares em base seca de CO_2 , CO , O_2 , H_2 , N_2 e temperatura de chama adiabática da combustão do OPP, OPPBE e OD.



Fonte: Autoria própria.

Figura 6.4 – Frações molares em base seca de NO, N, OH, H, O e SO₂ da combustão do OPP, OPPBE e OD.



Fonte: Autoria própria.

As frações molares de N₂ calculadas na combustão adiabática dos três combustíveis são expressas, divididas por 10, pois seu valor é bem maior em comparação às frações molares das outras espécies químicas, produtos da combustão. A fração molar de N₂ calculada para os três combustíveis experimenta uma ligeira diminuição entre as razões de equivalência de 0,85 e 1,02. Para o OPPBE, os valores das frações molares de N₂ para as razões de equivalência mencionadas acima, correspondem a 82,03% e 81,54%, respectivamente. Entre esses valores de razão de equivalência são alcançados os máximos valores de temperatura de chama adiabática, sendo promovida a dissociação do N₂ em NO. Para uma razão de equivalência além de 1,02, a diminuição da fração molar de N₂ é mais significativa, sendo para o caso do OPPBE, que a fração molar de N₂ corresponde a 81,54%, e vai até 75,58% para uma razão de equivalência de 1,4.

Os valores calculados das frações molares de N são bem pequenas comparadas com aquelas calculadas nas outras espécies químicas dos produtos da combustão do OPP, OPPBE e OD, sendo maior na razão de equivalência igual à temperatura de chama adiabática máxima, ou seja, quando é disponibilizada maior energia. O valor máximo calculado da fração molar do átomo de N nos produtos da combustão do OPP, OPPBE e OD foi de 0,048, 0,062 e 0,047 ppm, respectivamente, para uma razão de equivalência de 0,75. As baixas quantidades do átomo de N nos produtos é consequência da forte ligação covalente tripla que possui a molécula de N_2 (TURNS, 2013).

O comportamento na formação dos produtos da combustão do OPP, OPPBE e OD é similar, dado que a molécula ideal de combustível para a análise da combustão nos três casos foi a mesma, com a diferença dos teores dos elementos que formam estas.

A quantidade de SO_2 emitida nos produtos da combustão do OPP é maior que para o caso do OD, 5 vezes maior, aproximadamente, mas a quantidade de SO_2 produzida na combustão do OPPBE é ligeiramente maior que a do OD, 1,23 vezes aproximadamente. Para uma faixa de razão de equivalência entre 0,6 e 1,4, os valores das frações molares de SO_2 para a combustão do OPPBE se encontram entre 93 e 201 ppm, respectivamente, enquanto que para a queima de OD esses valores estão entre 73 e 151 ppm.

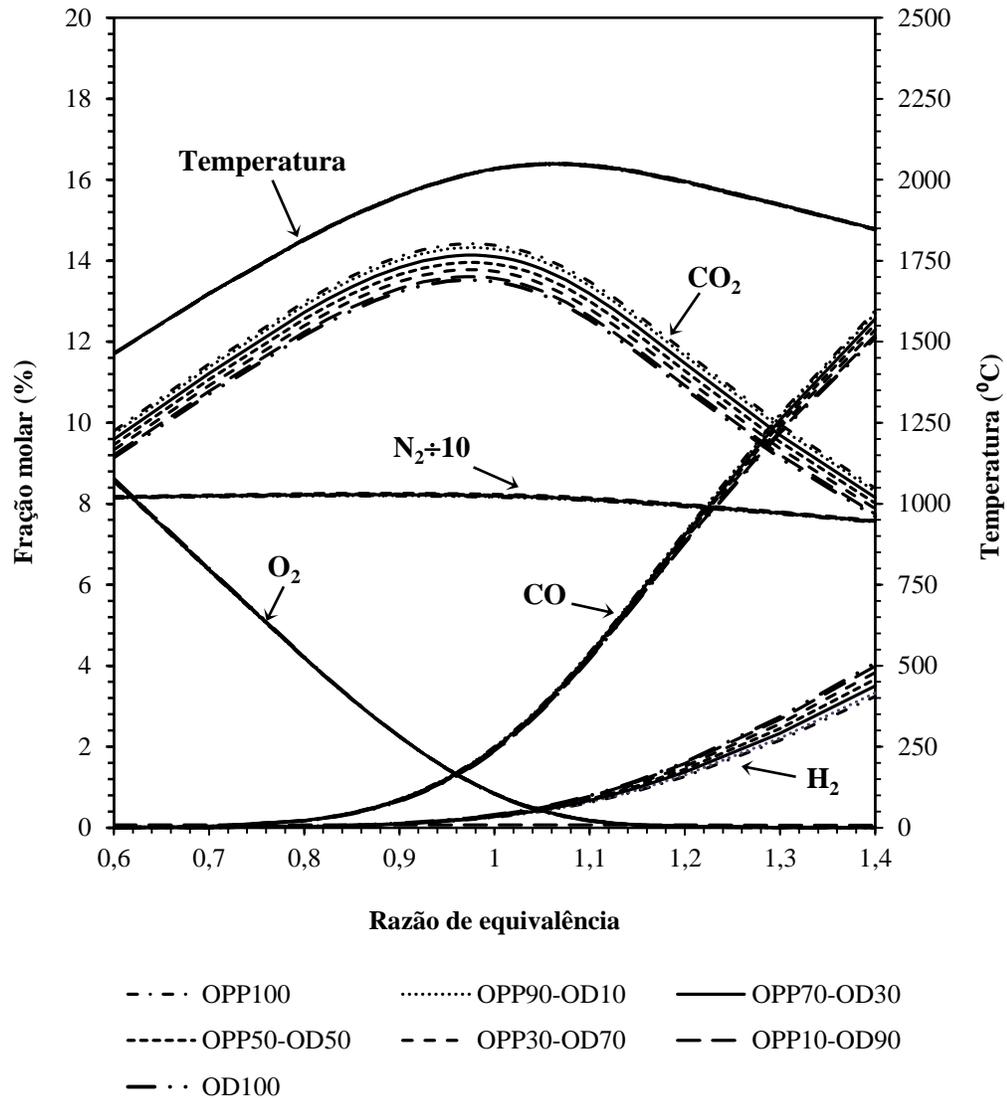
Os resultados indicam que o uso de OD produz uma menor quantidade de emissões de CO_2 e CO em comparação ao uso do OPP e OPPBE, mas essa diferença não é significativa. O CO_2 emitido pela combustão do OPP é aproximadamente 1,2 vezes à emitida pelo OD, enquanto as emissões do OPPBE são de apenas 1,1 vezes. A máxima concentração de CO_2 para a queima de OPP, OPPBE e OD foram de 14,42; 14,10 e 12,02 respectivamente, correspondentes a uma razão de equivalência de 0,98, próximo à condição estequiométrica.

6.2.3 Resultados do estudo teórico da combustão da mistura OPP–OD em diferentes proporções volumétricas para um processo à pressão constante e sem pré-aquecimento do ar de combustão

Os resultados da combustão da mistura de OPP e OD são apresentados nas Figuras 6.5 à Figura 6.7. Esses resultados permitem fazer uma estimativa dos produtos da combustão da mistura OPP-OD, determinando os valores limites produzidos das espécies cujas taxas de formação e destruição são suficientemente rápidas como o CO_2 , CO e H_2O , enquanto as espécies com taxas de reação lentas não são estimadas de forma satisfatória como o caso do NO, sendo que a combustão do combustível é completada antes que a formação de NO se torne significativa.

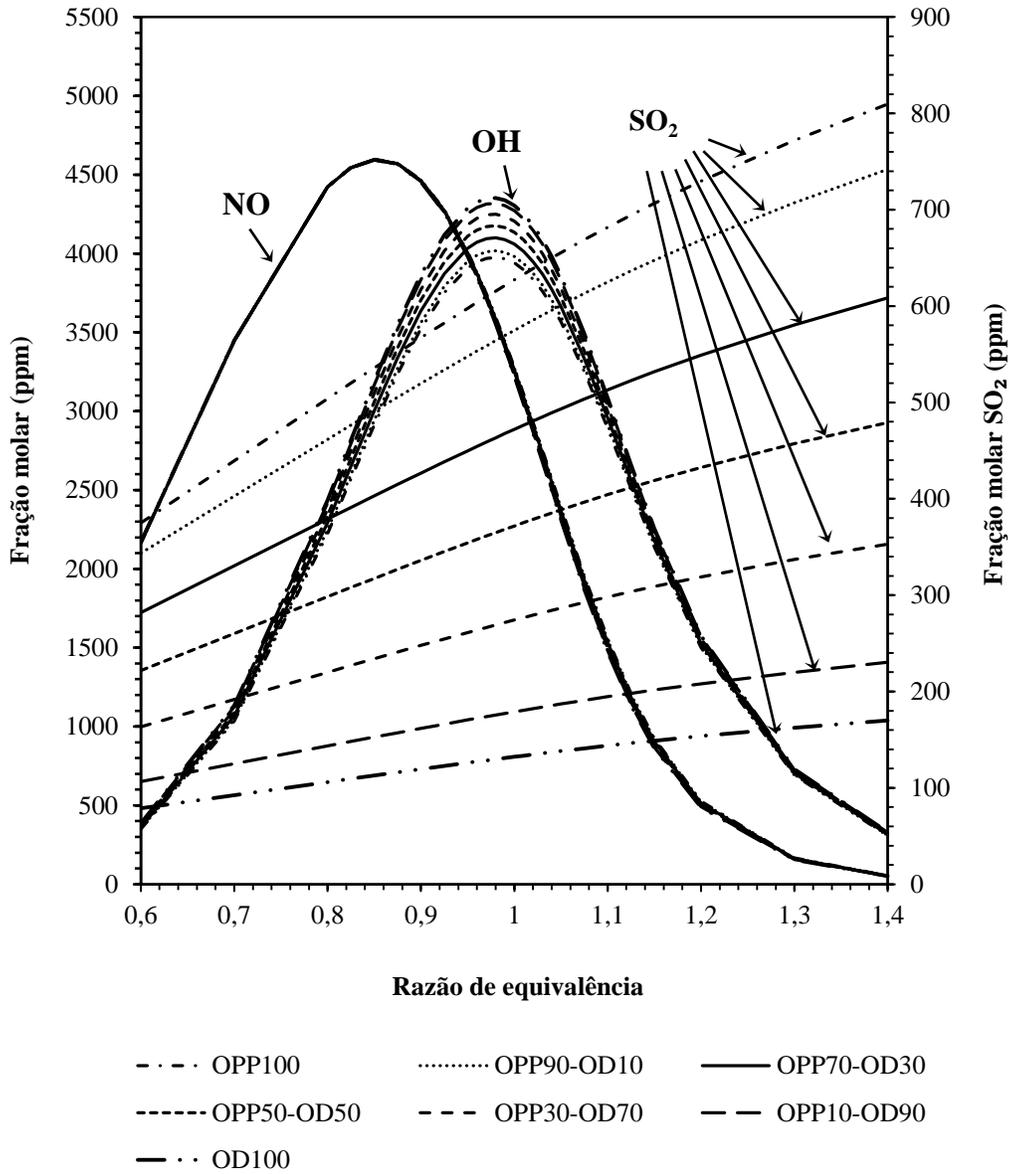
Os valores apresentados dos produtos da combustão são os correspondentes a seus valores de equilíbrio em condições adiabáticas, sendo que a fração molar de CO em um processo real de combustão será maior que no caso apresentado, o qual é idealizado. Os maiores valores de emissão de CO no caso real estão associados às interrupções da reação de oxidação do CO, causadas pelas quedas de temperatura no interior da câmara de combustão, assim como, as condições ineficientes de atomização e combustão (relativo ao caso ideal) do combustível líquido. Enquanto a formação de CO_2 em um processo de combustão real será menor a seu valor de equilíbrio, por causa da oxidação incompleta do CO para CO_2 .

Figura 6.5– Frações molares em base seca de CO_2 , CO , O_2 , H_2 , N_2 e temperatura de chama adiabática da combustão da mistura de OPP nas proporções volumétricas de 10, 30, 50, 70 e 90% com OD.



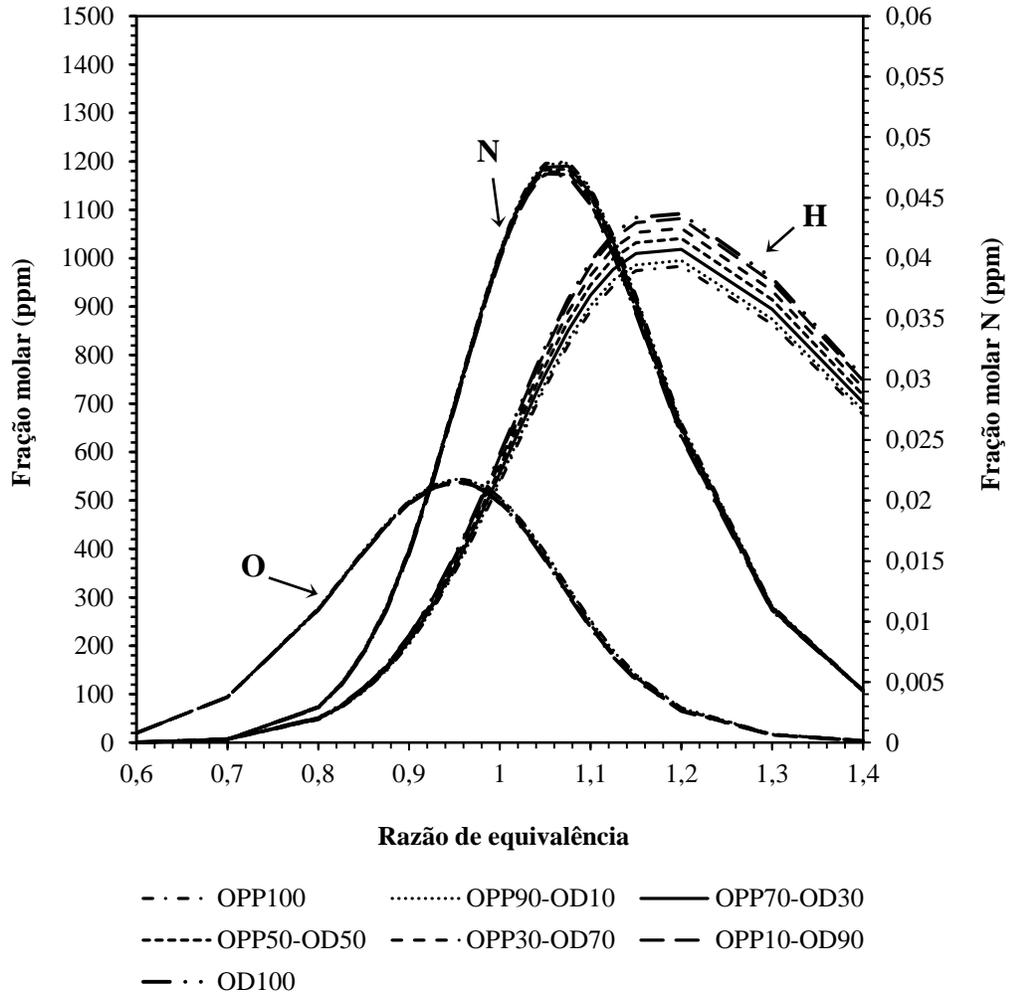
Fonte: Autoria própria.

Figura 6.6 – Frações molares em base seca de NO, SO₂ e OH da combustão da mistura de OPP nas proporções volumétricas de 10, 30, 50, 70 e 90% com OD.



Fonte: Autoria própria.

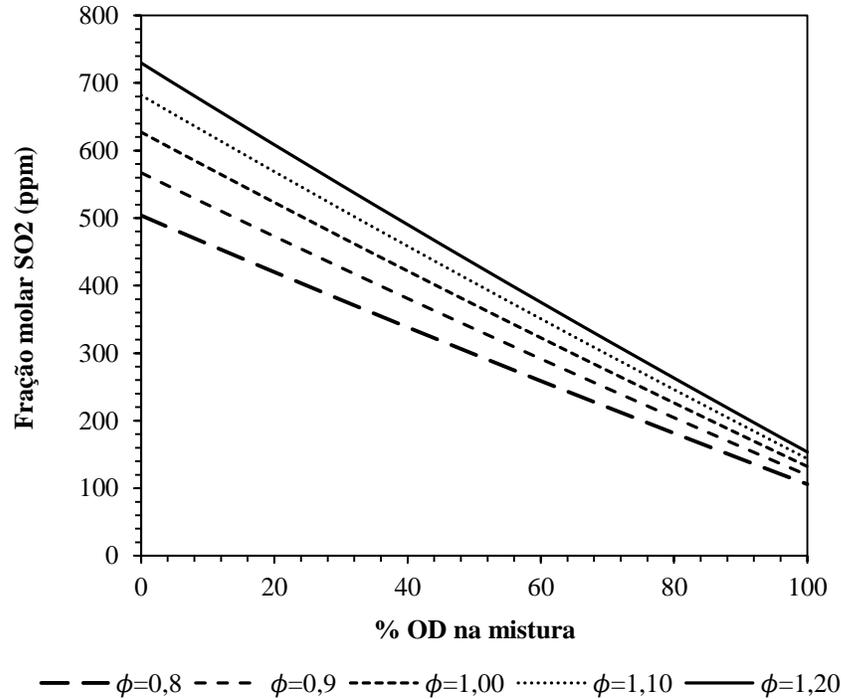
Figura 6.7 – Frações molares em base seca de N, O e H da combustão da mistura de OPP nas proporções volumétricas de 10, 30, 50, 70 e 90% com OD.



Fonte: Autoria própria.

Das Figuras 6.5, 6.6 e 6.7, verifica-se que a mudança significativa nos produtos é observada com relação à formação de SO_2 , Figura 6.6, por causa do OD na mistura. Assim o OPP emite uma menor quantidade de SO_2 quando é misturado com OD, sendo que a diminuição é diretamente proporcional com a fração volumétrica do OD. Na Figura 6.8 é mostrado a tendência das emissões de SO_2 com o acréscimo do OD na mistura.

Figura 6.8 – Frações molares em base seca de SO₂ em função da fração volumétrica de OD na mistura OPP-OD em diferentes razões de equivalência.



Fonte: Autoria própria.

Da Figura 6.8 é observado que as emissões de SO₂ em condições ricas de combustível, $\phi=1,2$, diminuem linearmente de 729 ppm até 153 ppm, correspondentes ao caso de 0% e 100% de OD na mistura. Além, para $\phi=0,8$ (excesso de ar) a tendência de redução da concentração de SO₂ nos produtos da combustão é levemente menor em comparação a $\phi=1,2$, o qual é manifestado pela pendente de suas curvas.

Os resultados expostos sobre a combustão do OPP, OPPBE e OD revelam uma grande similaridade das emissões de seus produtos, mas a concentração de SO₂ deve se encontrar abaixo dos limites impostos pelos organismos ambientais, com o fim de evitar a degradação ambiental e os efeitos negativos nos seres vivos.

No caso do Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA com a resolução N^o 436, de 22 de Dezembro de 2011 estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas, referentes ao NO_x, SO_x e material particulado (MP). Na Tabela 6.4 são especificados esses limites, impostos pelo CONAMA.

Tabela 6.4 – Limites de emissões de poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor da combustão externa de óleo combustível.

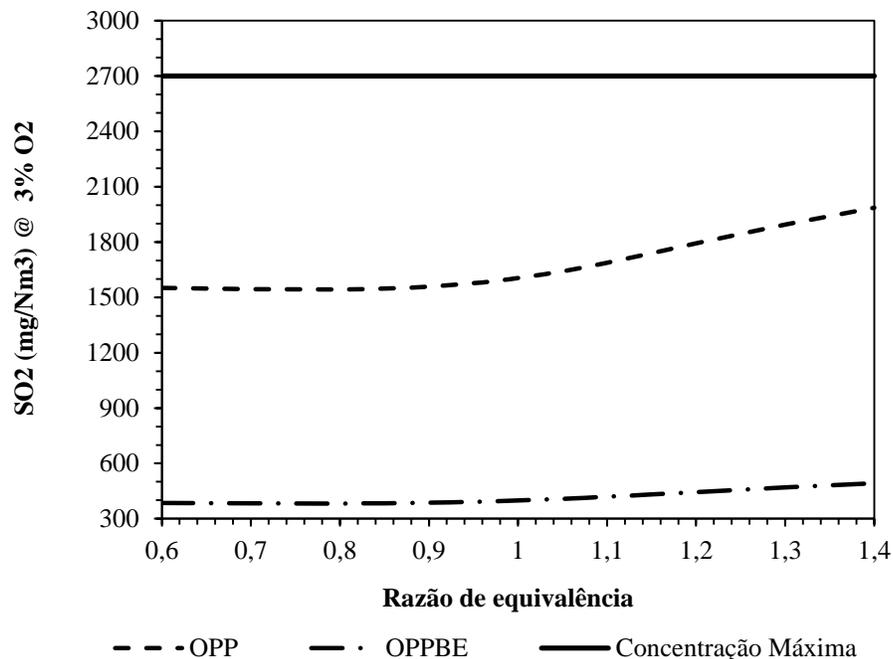
Potência térmica nominal [MW]	MP ⁽¹⁾ [mg/Nm ³]	NO _x ⁽¹⁾ (como NO ₂) [mg/Nm ³]	SO _x ⁽¹⁾ (como SO ₂) [mg/Nm ³]
MW < 10	300	1600	2700
10 ≤ MW ≤ 70	250	1000	2700
MW > 70	100	1000	1800

Fonte: CONAMA (2016).

(1) Os resultados devem ser expressos na unidade de concentração mg/Nm³, em base seca a 3% de O₂.

Os limites máximos fixados pela CONAMA para a queima de óleo combustível são utilizados na queima de OPP para determinar a viabilidade ambiental de seu uso, devido às características físico-químicas similares entre eles. Na Figura 6.9 é observado que os valores calculados das concentrações em base seca corrigidas a 3 % de O₂ da combustão do OPP e OPPBE respeitam a resolução N^o 436 do CONAMA.

Figura 6.9 – Limite máximo da concentração de SO₂ nos produtos da combustão, em base seca, corrigido com 3 % de O₂, em conformidade com o CONAMA.



Fonte: Autoria própria

7 ESTUDO EXPERIMENTAL DA COMBUSTÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS

Os testes experimentais da combustão do óleo pirolítico obtido de pneus (OPP) foram realizados nas instalações do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), localizado em Cachoeira Paulista, São Paulo.

7.1 CARATERIZAÇÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS

O óleo pirolítico de pneus empregado nesta pesquisa foi doado pela empresa POLIMIX. A quantidade doada foi de 100 litros. A composição elementar e as propriedades do óleo pirolítico foram determinadas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e pelo INPE. A Tabela 6.1 apresentada no capítulo 6 expõe os resultados das medidas obtidas da composição elementar e algumas propriedades do OPP doado.

Também foram realizadas pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo (USP) algumas medidas da concentração de espécies inorgânicas no OPP utilizado neste trabalho, sendo obtidos valores muito pequenos. Os valores de concentrações das espécies químicas inorgânicas em miligramas por quilograma de óleo OPP do Ba, Ca, Cd, Fe, K, Mn, Na, Pb, Si, Zn, Ag, Cr, Mg, Co, Ni, Cu, Al, Sn, P, As, Sb e B são apresentados na Tabela 7.1. Além disso, o teor de cinzas e água foi medida pela instituição mencionada acima, reportando um valor menor a 0,0001% e 0,314% da massa total do óleo pirolítico de pneus (OPP), respectivamente. Na Figura 7.1 se observa uma fotografia do óleo pirolítico de pneus, não dessulfurizado, utilizado nos testes experimentais deste trabalho.

Tabela 7.1 – Medidas das concentrações das espécies inorgânicas no OPP

Espécie inorgânica	mg/kg de OPP
Bário	<5
Cálcio	<5
Cádmio	<5
Ferro	<5
Potássio	<5
Manganês	<5
Sódio	<5
Chumbo	<5
Silício	<5
Zinco	<5
Prata	<5
Cromo	<5
Magnésio	<5
Cobalto	<5
Níquel	<5
Cobre	<5
Alumínio	<5
Estanho	<5
Fósforo	<10
Arsénio	<10
Antimônio	<10
Boro	<10
Enxofre	3450

Fonte: Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP.

Figura 7.1 – Amostra de óleo pirolítico de pneus.



Fonte: Autoria própria.

A medida do tamanho médio de gota do OPP foi feita utilizando o medidor “Spraytec”, fabricado pela Malvern, o qual se encontra disponível no Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) no INPE. O sistema utiliza a técnica de difração a laser para realizar as medidas do tamanho de gotas do spray. Para isso, ele mede a intensidade de espalhamento de luz à medida que um feixe de laser passa através do spray. Na Tabela 7.1 é apresentado as especificações técnicas do sistema de medição do tamanho médio de gotas.

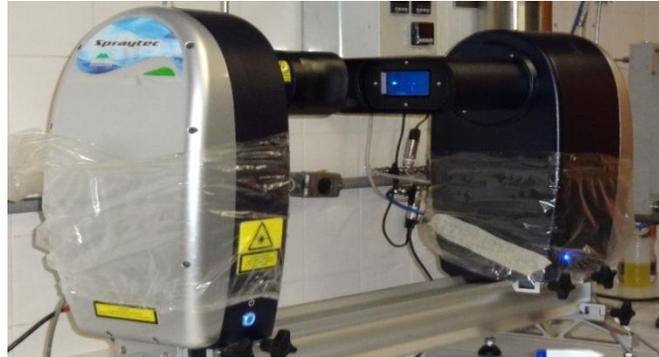
Tabela 7.2 - Especificações técnicas do sistema “Spraytec”

Princípio	Espalhamento de luz laser
Taxa de aquisição de dados (modo rápido)	10 kHz
Tempo máximo de medição (modo rápido)	30 s
Tempo máximo de medição (modo contínuo)	60 min
Fonte de luz	Laser de He-Ne
Arranjo de lentes	Fourier (feixe paralelo)
Faixa de medição do tamanho da partícula	0,1 – 2000 μm
Precisão	Melhor que 1 %
Temperatura operacional	15 – 40 $^{\circ}\text{C}$

Fonte: Autoria própria.

O medidor da Malvern, pelo fato de operar em temperaturas entre 15 e 40 °C, se encontra em um dos bunker das instalações do LCP para manter os limites de temperatura de operação. Na Figura 7.2 é observada uma fotografia do sistema “Spraytec” disponível no LCP / INPE.

Figura 7.2 - Medidor de diâmetro médio de gotas da Malvern-Spraytec.



Fonte: Autoria própria.

Para obtenção do *spray* de OPP, cujas medidas do tamanho de gota foi realizada, utilizou-se um atomizador do tipo *pressure swirl*, variando a distância do injetor axialmente ao laser do sistema “Spraytec”. A pressão de injeção do OPP foi de 0,69 MPa, o mesmo valor empregado durante os testes de queima, utilizando uma vazão de combustível de 23,1 ml/min, injetado à temperatura ambiente. O arranjo experimental para a medição do diâmetro médio do tamanho da gota do *spray* de OPP é mostrado na Figura 7.3.

Figura 7.3 - Arranjo experimental para análise do spray de óleo pirolítico.



Fonte: Autoria própria.

Na tabela 7.3 é apresentado os valores das medições do tamanho médio de gotas do *spray* do OPP gerado pelo injetor do tipo *pressure swirl*.

Tabela 7.3 - Diâmetro Médio de Sauter (DMS) do spray do OPP injetado a 0,69 Mpa de pressão e 25 °C para diferentes distâncias entre laser e injetor.

Distancia laser-injetor (mm)	DMS (μm)
105	68,68
110	63,79
120	66,43
150	67,87
200	64,91

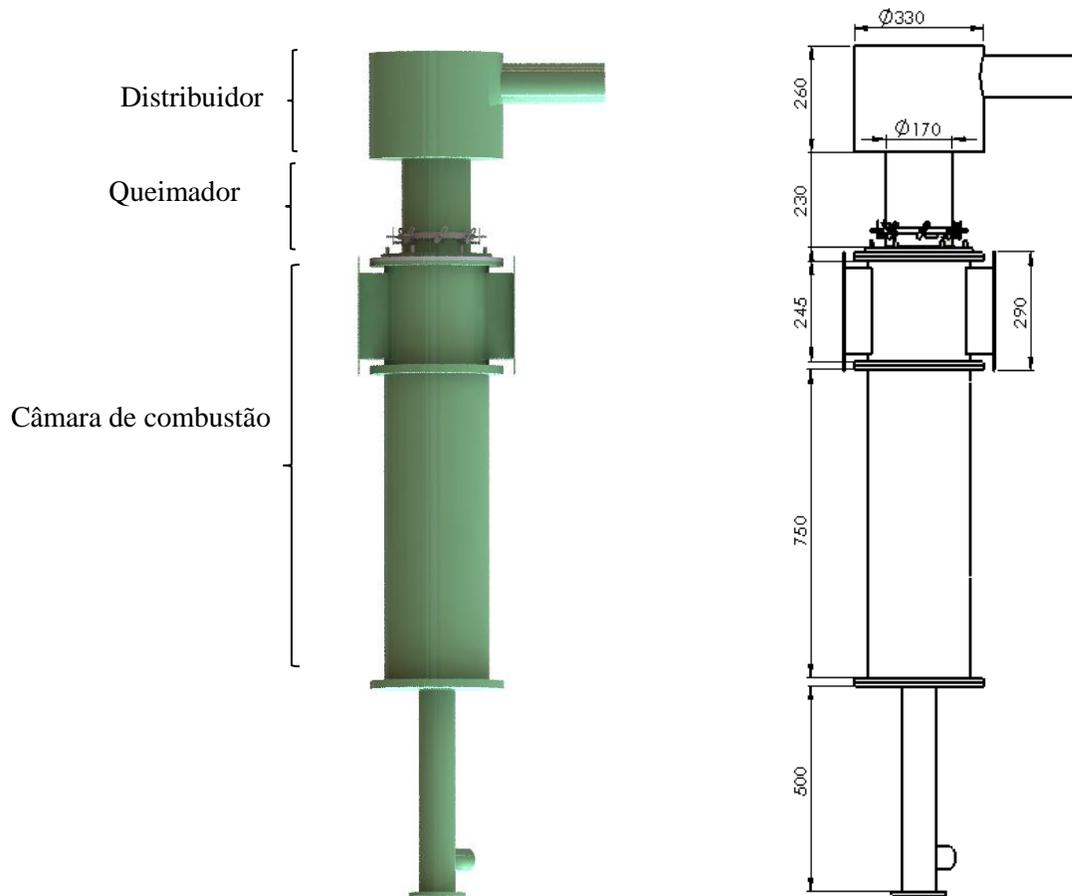
Fonte: Aatoria própria.

Dos valores da Tabela 7.3 é observado que o injetor *pressure swirl* atomiza o combustível eficientemente obtendo um diâmetro médio de gota (DMS) praticamente constante para diferentes distâncias entre o laser e o injetor, sendo que, segundo Lacava (2000), é eficiente uma atomização que pulverize 1 cm^3 de combustível em cerca de 10.000.000 de gotículas com um diâmetro médio de $60 \mu\text{m}$.

7.2 DESCRIÇÃO DO ARRANJO EXPERIMENTAL

Os testes experimentais foram realizados em uma bancada adaptada para este trabalho, utilizada em diferentes trabalhos de pesquisa (Paz, 2007; Rocha, 2002, Ferreira, 2001), sendo feitas algumas modificações do arranjo, como a localização do queimador. A Figura 7.4 ilustra a câmara de combustão utilizada nos testes da queima do óleo pirolítico de pneus (OPP).

Figura 7.4 – Esquema experimental do equipamento de combustão

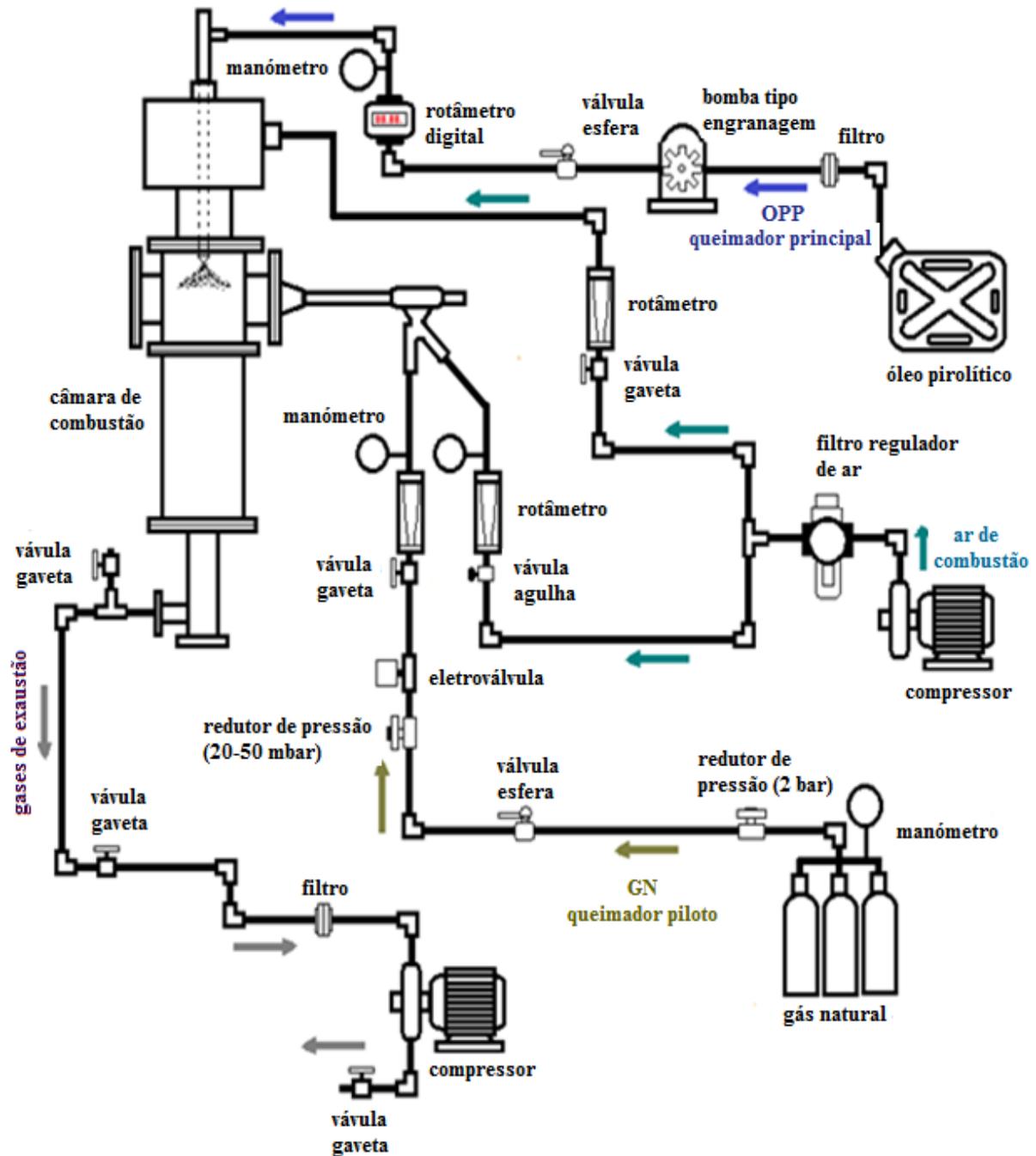


Fonte: Autoria própria.

Como é visto na Figura 7.4, o queimador encontra-se posicionado na parte superior da câmara de combustão. Essa configuração foi feita com a finalidade de evitar a acumulação de resíduos líquidos (combustível não queimado) e sólidos (material carbonoso) dentro da câmara de combustão dificultando o acesso para sua retirada, bem como correndo-se risco de segurança.

O diagrama esquemático do arranjo experimental é apresentado na Figura 7.5, no qual é indicado os equipamentos e os instrumentos de medição adotados na configuração para o processo de combustão convencional estudado.

Figura 7.5– Diagrama esquemático do arranjo experimental



Fonte: Autoria própria.

A Figura 7.6 é uma fotografia do arranjo experimental utilizado, no qual são observados os elementos que formam parte da bancada experimental, assim como o painel de controle, a partir

do qual, foi comandado o suprimento do combustível (OPP), a ignição do combustível do queimador piloto (por faísca) do combustível principal, e o suprimento de gás natural (GNV), por meio da ativação de uma eletroválvula.

Figura 7.6 - Fotografia do arranjo experimental



Fonte: Autoria própria.

Na parte inferior do equipamento de combustão foi montado um sistema de segurança contra explosões, onde se verifica a presença de uma cuba de água, a qual tem a função de absorver qualquer onda de pressão gerada de forma súbita durante o processo de combustão, além de ser utilizada para a recolha de resíduos e de combustível não queimado, provenientes da câmara de combustão.

7.3 DESCRIÇÃO DE ELEMENTOS DO ARRANJO EXPERIMENTAL

Os elementos do arranjo experimental estão agrupados como:

- Câmara de combustão
- Linha de suprimento de combustível
- Linha de suprimento de ar de combustão
- Linha de exaustão
- Sistema de medição de gases

7.3.1 Câmara de combustão

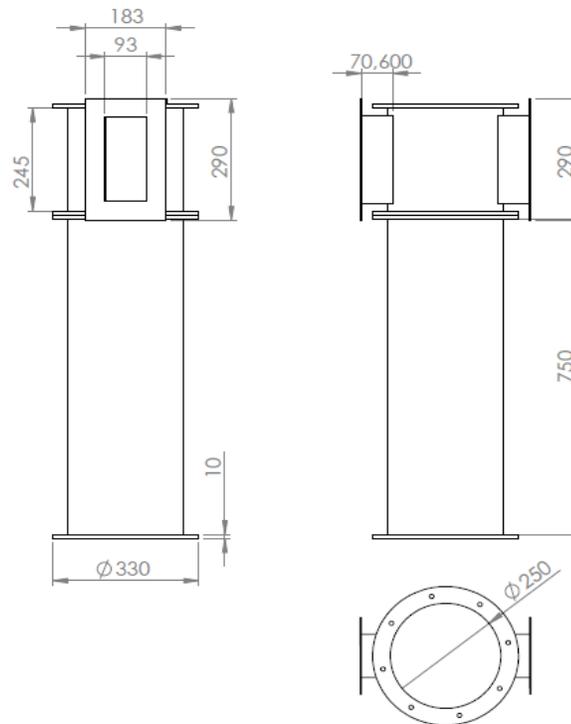
O material empregado na construção da câmara de combustão foram chapas de aço de carbono. A parede da câmara possui uma camisa de refrigeração, na qual escoava um fluido refrigerante, sendo o fluido utilizado nos testes deste trabalho, o ar.

No primeiro módulo da câmara de combustão foi colocado um visor de quartzo, o qual permitiu a visualização tanto da chama, bem verificar o desenvolvimento da queima do óleo pirolítico, assim como as modificações na estrutura da chama quando algum parâmetro operacional era modificado. Neste módulo foi instalado um termopar chromel-alumel tipo K, para registrar a temperatura da chama de combustão e a presença da mesma, quando o visor de quartzo era coberto de fuligem. No outro módulo se encontravam um termopar do mesmo tipo (chromel-alumel tipo K) para realizar as medidas da temperatura de exaustão dos gases de combustão, um transdutor de pressão para registrar os valores das medidas da pressão no interior da câmara de combustão e assim evitar grandes pressões negativas ou positivas, as quais poderiam causar fugas ou ingresso de ar, e uma sonda coletora de gases, a qual foi refrigerada com água, para cessar o desenvolvimento de reações químicas no seu interior.

As paredes da câmara de combustão não isoladas permitiram a troca de calor entre os gases de combustão e as vizinhanças, o qual causou o resfriamento dos gases ao entrar em contato com as paredes e cessando algumas reações químicas, afetando significativamente à formação de espécies químicas que requerem altas temperaturas para o seu desenvolvimento.

Na Figura 7.7 é ilustrado o desenho da câmara de combustão, a qual é constituída por dois módulos desmontáveis.

Figura 7.7- Desenho dos dois módulos da câmara de combustão



Fonte: Aatoria própria.

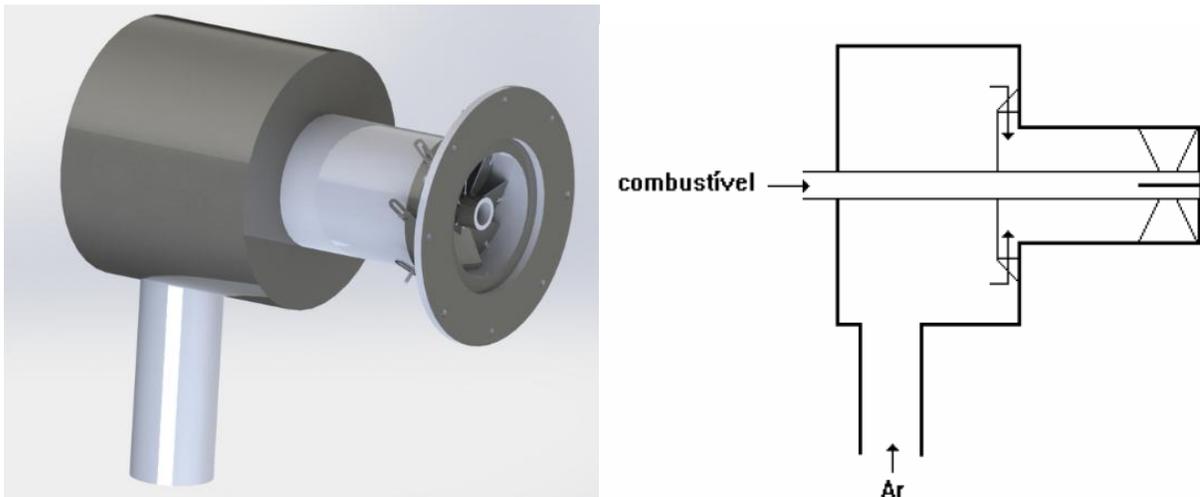
Na parte superior da câmara de combustão foi montado um distribuidor de ar, o qual consiste de uma câmara, um duto de saída onde se encontra instalado o *swirler* e uma lança central, no qual é acoplado o injetor de combustível. Na câmara o ar de combustão é forçado a entrar radialmente através de um conjunto de placas fixas e passar logo pelo duto de saída axialmente, para depois atravessar o *swirler* de pás variáveis, o qual está constituído por 8 pás de aço inox de 2 mm de espessura, conforme Figura 7.8. Na Figura 7.9 é ilustrado o esquema do distribuidor de ar com um sistema de retentor de chama do tipo *swirler* axial com o ângulo entre as pás variáveis.

Figura 7.8– *Swirler* axial de pás variáveis



Fonte: Aatoria própria.

Figura 7.9– Esquema do distribuidor de ar com sistema de ancorador de chama.



Fonte: Aatoria própria e Muniz (1993)

O injetor acoplado na lança central do distribuidor de ar, Figura 7.10, é um atomizador por pressão do tipo *pressure swirl*, o qual opera em uma alta faixa de pressões, e é utilizado em queimadores para as indústrias de cimento e cal, e em fornos rotativos que trabalham somente com um queimador por forno (PAZ, 2007).

Figura 7.10 – Lança central com bico injetor acoplado



Fonte: Autoria própria.

O bico injetor empregado para a atomização do óleo pirolítico foi manufactured pela Steinen, e foi do tipo H (padrão de pulverização) com um diâmetro do duto de saída do combustível de 0,16 mm aproximadamente, o qual opera com uma vazão de 0,4 galão/h (1,51 l/h) e uma pressão de 100 psi (0,69 MPa), gerando um *spray* de cone oco com um ângulo de 60 graus, essas especificações técnicas são resumidas na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 - Especificações do bico injetor Steinen, tipo pressure *swirl*.

Modelo	Steinen H (cone oco)
Diâmetro do duto de saída [mm]	0,16
Vazão de operação [l/h]	1,59
Pressão de operação [MPa]	0,69
Ângulo do <i>spray</i>	60°

Fonte: Autoria própria.

A Figura 7.11 apresenta uma fotografia do bico injetor Steinen tipo H de 60° e uma fotografia do bico injetor atomizando o óleo pirolítico de pneus.

Figura 7.11 – Bico injetor e spray de OPP



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 7.11 é observada a denominação padrão do bico injetor, onde é visualizada a capacidade (vazão), o ângulo do spray e uma letra para identificar o padrão de pulverização (H para cone oco), assim como o spray do óleo pirolítico, o qual não apresentou problemas em sua atomização.

7.3.2 Linha de suprimento de combustível

Nos testes experimentais foi empregado um queimador piloto, o qual queimou gás natural como combustível, sendo a vazão de gás natural fixada em um valor de 1100 g/h e medida utilizando um rotâmetro OMEL com uma capacidade máxima de 2500 g/h. O queimador piloto foi empregado para ajudar no início da combustão do óleo pirolítico de pneus, aquecendo o interior da câmara de combustão até atingir um valor de temperatura aproximado de 300 °C. Na linha de suprimento de gás natural do queimador piloto encontra-se montado em série uma válvula solenóide da THERMOVAL de duas vias normalmente fechada, e um regulador de alta pressão para gás, fabricado pela Aliança Metalúrgica, modelo 706511. A válvula solenóide é acionada de um painel de controle, Figura 7.12, sendo possível desativar a válvula no painel de controle, em caso de uma fuga de gás, a qual poderia provocar uma explosão. Do o painel de

controle também é possível comandar uma unidade de ignição da DANFOSS, serie EB14, para a produção da faísca necessária para iniciar o processo de combustão.

Figura 7.12 – Painel de controle.



Fonte: Autoria própria.

A linha de suprimento de combustível (OPP) foi constituída por um filtro, uma bomba, uma válvula esfera, um rotâmetro digital e um manômetro.

Para o transporte do OPP foi utilizada uma mangueira de borracha sintética Arequip FC310 de 1/2 polegada de diâmetro, a qual foi afeitada pelo OPP, sendo corroída e gerando partículas de borracha no interior do galão de combustível. O filtro instalado na linha de suprimento de combustível impediu a passagem das partículas de borracha evitando o entupimento da linha.

A bomba utilizada para injetar o combustível em alta pressão para conseguir a atomização do OPP é do tipo engrenagem, modelo ED 1/2x19, número de série 15573 fabricado pela EDRAL, a qual era acionada no painel de controle por meio de um motor elétrico. O valor da vazão e pressão do combustível (OPP) injetado foi fixado pelo bico injetor Steinen utilizado nos testes, os quais foram de 0,4 galão/h (1,39 kg/h) e 6,9 bar (0,69 MPa), e estes valores foram ajustados com a ajuda de uma válvula esfera. Os valores do fluxo volumétrico e da pressão de injeção do combustível foram medidos com um rotâmetro digital para óleos pesados, de pinhões ovalados, da marca PIUSI com uma faixa de medição de 0 a 3 l/min, e um manômetro da marca WINTERS, o qual possui uma escala de medição de 0 a 42 bar (0 a 0,42 MPa). Uma fotografia destes elementos de medição é apresentada na Figura 7.13.

Figura 7.13 – Rotâmetro digital e manômetro da linha de suprimento de combustível.



Fonte: Aatoria própria.

7.3.3 Linha de suprimento de ar de combustão

Do diagrama da Figura 7.5, o ar requerido para o processo de combustão é suprido por um compressor, sendo neste trabalho o compressor utilizado, uma unidade radial marca IBRAM, modelo CR-8. O compressor utiliza o ar ambiente, o qual contém umidade (água) e impurezas, tendo sido necessário colocar na linha de suprimento de ar à saída do compressor, um filtro regulador de ar Centurium-Arpex. O filtro além de eliminar a umidade, filtra as impurezas do ar mantendo sua pressão constante, a qual é indicada por um manômetro, segundo é observado na Figura 7.14.

Figura 7.14 – Filtro regulador de ar de combustão



Fonte: A autoria própria.

As vazões de ar requeridas para o processo de combustão do OPP e do gás natural foram medidas utilizando dois rotômetros da marca OMEL com um limite de medida de 100 kg/h e 3 g/s, respectivamente. Os valores das vazões de ar de combustão foram regulados empregando uma válvula tipo gaveta para combustão do OPP e uma válvula agulha para a queima do gás natural. Dois manômetros foram instalados à saída dos rotômetros para verificar que o valor da pressão do ar se encontra na faixa de operação do rotômetro (0-0,2 MPa). A Figura 7.15 apresenta os rotômetros utilizados para medir os valores das vazões de ar de combustão (do OPP e gás natural) e a vazão do gás natural para o queimador piloto.

Figura 7.15 – Rotômetros para medir a vazão do ar de combustão do OPP (esquerda), gás natural (centro) e a vazão do gás natural (direita).



Fonte: A autoria própria.

7.3.4 Linha de exaustão

A linha de exaustão é formada por um par de *by-pass*, os quais controlam o pressão no interior da câmara de combustão, sendo mantido um valor próximo à pressão atmosférica. esse valor foi constatado com o uso de um transdutor de pressão. A Figura 7.16 mostra um dos *by-pass* utilizados no arranjo experimental.

Figura 7.16 – By-pass na linha de exaustão com válvula gaveta.



Fonte: Autoria própria.

Para a evacuação dos gases de combustão foi montado na linha de exaustão um compressor radial IBRAM, modelo CR-8, conforme Figura 7.17, o qual possui com um filtro para impedir a passagem de impurezas ao interior do compressor e causar desgaste no difusor deste.

Figura 7.17 – Compressor radial usado na exaustão



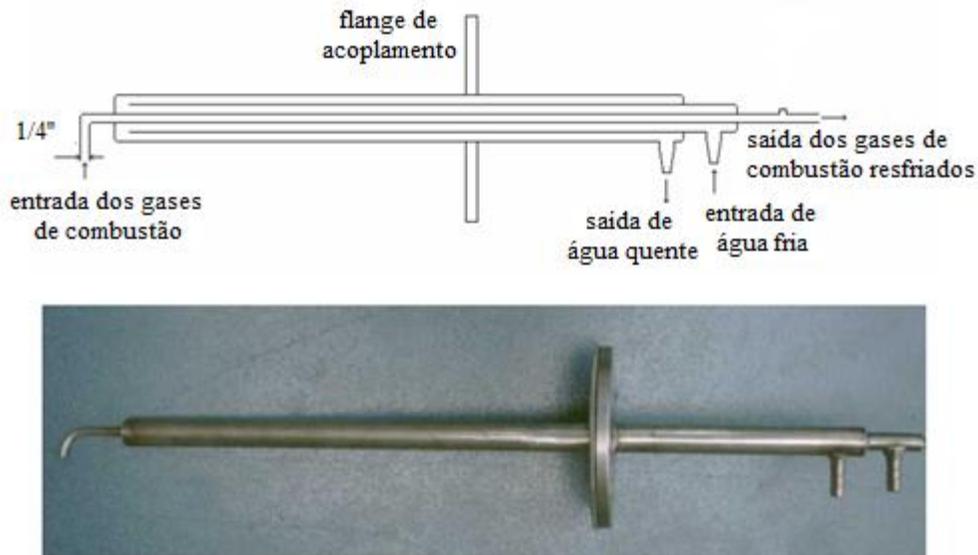
Fonte: Autoria própria.

A formação e deposição de material particulado no interior do compressor e no filtro durante a realização dos testes obrigou a fazer algumas paradas nos testes para realizar a manutenção e limpeza do compressor e evitar sobreaquecimentos.

7.3.5 Sistema de medição de gases

A análise dos gases de combustão foi realizada com a coleta dos gases, produtos da combustão do OPP, sendo requerida uma sonda de captação de gases, a qual foi refrigerada com água fria. Segundo Lacava (2007), a refrigeração da sonda não é somente importante para a resistência térmica do material, mas também para estancar as reações químicas no seu interior. A Figura 7.18 apresenta o esquema e fotografia da sonda de captação de gases.

Figura 7.18 – Esquema e fotografia da sonda de captação de gases.



Adotado: Lacava (2007).

A sonda de captação foi unida a uma mangueira de poliamida de um diâmetro de 1/4 de polegada, responsável por conduzir o gás da amostra até os analisadores de gases.

Os analisadores de gases mediram as concentrações de CO, CO₂, O₂ e NO_x, sendo utilizado para medir as concentrações volumétricas de CO, CO₂ e O₂, o analisador de gases SIDOR, o qual é um analisador extrativo de funcionamento de medição contínuo, que possui dois módulos que lhe permite medir a concentração dos três componentes (CO, CO₂ e O₂) da amostra em base seca. O módulo SIDOR é o primeiro módulo, o qual tem uma ampliação que lhe possibilita medir dois componentes (CO, CO₂) da amostra com o princípio de medição NDIR (siglas em inglês de infravermelho não dispersivo) em uma faixa de 0 a 12% para o CO e de 0 a 15 % para o CO₂. O segundo módulo consiste em um módulo OXOR-P, o qual mede a concentração de O₂, baseado na propriedade paramagnética do O₂, no intervalo de medição de 0 a 21 %. Nas Tabelas 7.5 e 7.6 são apresentadas as especificações dos módulos do sistema de medição SIDOR. Enquanto, para realizar as medidas de concentração do NO_x, na amostra extraída de gás, foi utilizado um analisador de gases fabricado pela Rosemount, modelo 951A do tipo quimiluminescente, cujas especificações técnicas são visualizadas na Tabela 7.7.

Tabela 7.5 - Especificações do módulo SIDOR para medição da fração molar de CO₂ e CO.

Princípio	Infravermelho não dispersivo (NDIR)
Faixa de medição para o CO ₂	0 a 15 (% vol.)
Faixa de medição para o CO	0 a 12 (% vol.)
Tempo de resposta	3 s
Fluxo de gás	1 l/min
Precisão (%)	+/- 1
Desvio padrão para o CO ₂ (%)	-0,19
Desvio padrão para o CO (%)	-0,14

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7.6 - Especificações do módulo OXOR-P para medição da fração molar de O₂.

Princípio	Halter paramagnética
Faixa de medição	0 a 21 (% vol.)
Precisão	+/- 1%
Tempo de resposta	≤ 4 s
Fluxo de gás	1 l/min
Desvio padrão	0 (%)

Fonte: Autoria própria.

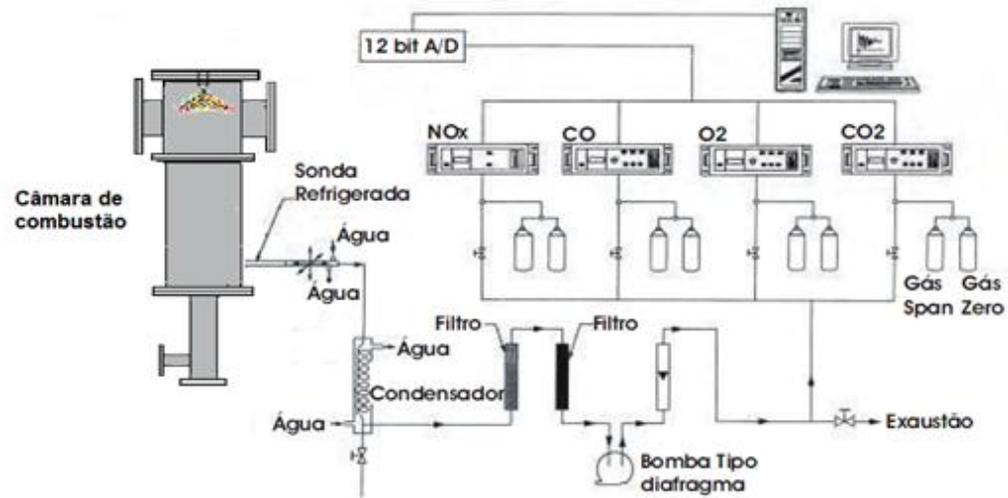
Tabela 7.7 - Especificações do analisador de gases Rosemount.

Sensor	Quimiluminescente
Faixa de medição (% vol)	0 a 10000 ppm
Precisão	0,5 % do fundo de escala
Gás de calibração do fundo de escala	Mistura com 10000 ppm de NO
Gás de calibração do zero	N ₂
Vazão da amostra	2 l/min

Fonte: Lacava (2000).

A amostra de gás extraída do interior da câmara de combustão precisa ser acondicionada antes de ser conduzida até os analisadores de gases, os quais possuem sinais em tensão que são ligadas ao sistema de aquisição de dados. O acondicionamento da amostra de gás consistiu em retirar a água e impurezas da mesma, para isso foi conduzida por um conjunto de filtros através de uma bomba de diafragma como se observa no esquema da Figura 7.19.

Figura 7.19 – Esquema do sistema de medição.



Adaptado de Rocha (2007)

Segundo a Figura 7.19, a água foi retirada da amostra utilizando um condensador, para depois atravessar por filtros montados em série para reter particulados maiores de $25\ \mu\text{m}$, e filtros de membrana Milipore de fibra de vidro para particulados menores. O esquema do sistema de medição da Figura 7.19 corresponde a 3 painéis instalados no Laboratório de Combustão e Propulsão do INPE, os quais são visualizados na Figura 7.20.

Figura 7.20 – Painéis do sistema de medição de gases



Fonte: Autoria própria.

Os sinais dos analisadores de gases foram registrados em um computador, o qual utiliza uma aplicação do software LabView 6i. A aplicação fez a leitura dos sinais enviados pelos analisadores de gases através de uma placa PCI-MIO-16E instalada no computador.

7.4 ORGANIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

A realização dos experimentos foi organizada levando-se em consideração a variação de alguns parâmetros de operação como a vazão de ar de combustão e a intensidade da zona de recirculação. A intensidade da zona de recirculação foi quantificada utilizando o número de *swirl* como parâmetro, sendo modificado o seu valor, mudando-se o ângulo do *swirler* axial e a vazão mássica de ar.

Cada experimento foi feito variando-se um parâmetro, mantendo-se o outro constante, sendo que, para o caso do número de *swirl*, foi modificado apenas o ângulo entre as pás do *swirler* axial, mas como os testes envolveram a mudança da vazão de ar de combustão, o número de *swirl* foi afetado por este, no entanto o efeito foi menor se comparado com o ângulo entre as pás do *swirler*. Os valores das medidas dos analisadores de gases e os cálculos envolvidos nos testes são apresentados como Tabelas no **APÊNDICE II**.

Os valores do coeficiente de excesso de ar foram obtidos, através da análise dos gases da exaustão por meio dos analisadores de gases, enquanto os valores do número de *swirl* foram calculados com as vazões de ar medidas pelos rotâmetros montados na linha de suprimento de ar da combustão. A razão é atribuída ao fato de que o coeficiente de excesso de ar obtido de um cálculo indireto a partir dos valores medidos pelos analisadores de gases, está vinculado à quantidade de ar efetiva que reage com o OPP. Contudo, o número de *swirl* depende apenas neste trabalho, das características dinâmicas do ar e do combustível antes de reagirem, e do ângulo das pás dos *swirler*.

7.5 EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Os testes experimentais foram iniciados com os ensaios para verificação da eficiência do spray obtido da atomização do óleo pirolítico de pneus (OPP), utilizando um atomizador do tipo *pressure swirl*. O arranjo experimental empregado na atomização do OPP empregou o mesmo painel de controle utilizado nos testes de combustão do OPP, o qual comandou a injeção e ignição do combustível.

Após de obter bons resultados da atomização do OPP, atingindo-se um diâmetro médio de gota do *spray* próximo a 60 μm com uma pressão de injeção de 0,69 MPa e uma vazão mássica de 1,39 kg/h, foram iniciados os testes de combustão para determinar os parâmetros operacionais nos quais é obtido uma chama estável.

Os ensaios de combustão do OPP iniciaram com a ligação do painel de controle e os termopares, seguido da purga dos filtros de ar para evitar a umidade na linha de suprimento de ar. Uma vez livre de umidade a linha de suprimento de ar, se prosseguiu com o acionamento dos dois compressores radiais, do suprimento de ar de combustão e da exaustão. O seguinte passo foi ajustar a pressão na linha de suprimento de ar a um valor de 0,2 Mpa, para isso foi empregado o regulador de ar.

Com o valor da pressão ajustada na linha de ar dentro da faixa de operação do rotâmetro (0,2 MPa), o valor da vazão de ar foi fixada para a combustão do OPP. A vazão de ar para a queima do gás natural (queimador piloto) foi regulada a um valor de 3 g/s correspondente à vazão de gás natural de 1100 g/h, a qual foi calculada a partir da potência obtida (15,43 kW) pela queima de 1,39 kg/h de OPP. A vazão de 3 g/s de ar corresponde a uma razão de equivalência de 1,75, a qual foi empregada no queimador piloto em todos os testes realizados neste trabalho.

Antes de iniciar os testes, foi escolhido o ângulo das pás do *swirler*, sendo testados três ângulos durante o desenvolvimento dos ensaios. Fixando um ângulo de pás do *swirler*, procedeu-se com o acionamento da válvula solenóide conjuntamente com a unidade de ignição no painel de controle. Com o queimador piloto ligado, mantendo uma chama de gás natural estável e aquecendo o interior da câmara de combustão até uma temperatura de 300 °C, a bomba de engrenagem foi ligada no painel de controle, e se iniciou a injeção do combustível líquido (OPP)

como *spray*, iniciando assim o processo de combustão do OPP. Já havendo obtido uma chama estável de OPP, assegurando-se um valor de pressão adequado, próximo à atmosférica no interior da câmara, verificando com o transdutor de pressão, as medições das concentrações dos gases de combustão CO, CO₂, O₂ e NO_x foram iniciadas, simultaneamente com as temperaturas da chama e na exaustão.

As vazões de ar de combustão para a queima do OPP foram 27, 29, 33 e 37 kg/h, correspondentes á vazão do OPP de 1,39 kg/h, enquanto que os três ângulos testados foram de 70, 50 e 30 graus sexagesimais. Em cada teste experimental fixou-se uma vazão do ar da combustão, sendo mudado o ângulo das pás do *swirler*, obtendo-se assim, a medida das concentrações de CO, CO₂, O₂ e NO_x para uma determinada vazão de ar fixa e três ângulos diferentes do *swirler* de pás móveis.

7.6 PROBLEMAS DECORRENTES DA QUEIMA DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS

Durante a queima do óleo pirolítico de pneus surgiram alguns inconvenientes, os quais são apresentados na continuação com a finalidade de evitá-los e poupar tempo na realização de futuras pesquisas.

Inicialmente, houve a necessidade de estabelecer a faixa de vazões de oxidante (ar), as quais mantinham a chama estável. Notou-se que as melhores condições para manter a chama estável para o arranjo experimental aqui estudado foi com razões de equivalência abaixo de 0,92. Na Figura 7.21 é observada a fotografia da chama de óleo pirolítico de pneus, estável, a qual foi obtida com uma razão de equivalência de 0,53 e um ângulo de pás do *swirler* de 65 graus sexagesimais.

Figura 7.21 - Chama de óleo pirolítico de pneus, razão de equivalência de 0,53 e ângulo de pá do *swirler* de 65 graus sexagesimais.



Fonte: A autoria própria.

Assim como a vazão de oxidante foi determinada, verificou-se o melhor ângulo das pás do *swirler* para manter uma chama estável, sendo este valor de 25 graus. A partir de valores menores a 25 graus não foi possível estabelecer uma chama estável.

O entupimento do bico injetor foi um grande problema, o qual não permitiu realizar testes de forma contínua, sendo preciso trocá-lo ao final de cada teste. A Figura 7.22 apresenta uma fotografia do bico injetor antes e depois dos testes.

Figura 7.22 - Bico injetor antes e depois de realizar um teste com óleo pirolítico de pneus



Fonte: A autoria própria.

A visualização da chama de óleo pirolítico foi interrompida pela formação de fuligem sobre a superfície do visor, o qual impossibilitava ver a chama depois de 5 minutos de iniciado o teste, aproximadamente, conforme é visto na a Figura 7.23, que apresenta resíduos na janela de quartzo.

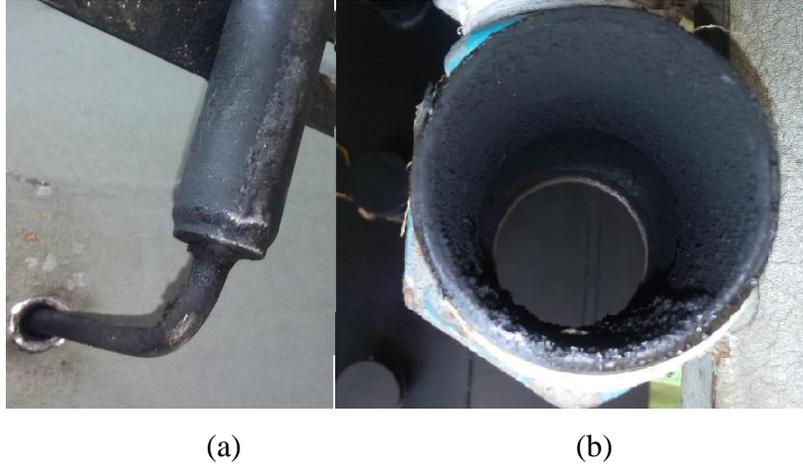
Figura 7.23 - Visor de quartzo coberto de fuligem ao final de um teste.



Fonte: Autoria própria.

Assim como foi depositado fuligem sobre o visor, a linha de exaustão e a linha de coleta de gases de combustão foram afetadas de igual forma, pelo que a bancada experimental apenas conseguia estar em funcionamento sem interrupções por um período de 2 horas aproximadamente. A Figura 7.24 apresenta depósito de resíduos da combustão na sonda de gases (a) e no cotovelo da linha de exaustão (b).

Figura 7.24 - Depósitos de fuligem sobre (a) sonda coletora de gases e (b) cotovelo da linha de exaustão



Fonte: Autoria própria.

Os filtros do compressor e dos analisadores de gases foram afetados pelos depósitos de fuligem, ocasionando o entupimento dos mesmos e as interrupções dos testes, conforme Figura 7.25.

Figura 7.25 - Filtro do compressor entupido.



Fonte: Autoria própria.

O entupimento do filtro do compressor ocasionou um sobreaquecimento do compressor, obrigando a parar os testes para realizar uma limpeza do mesmo e assim continuar sem

problemas. A limpeza dos filtros foi feita ao início dos experimentos, enquanto a linha de exaustão foi limpa apenas uma vez, pela dificuldade de sua montagem, mas isto não suscitou problemas posteriores nos testes.

Portanto, o principal problema é a grande quantidade de formação de fuligem e resíduos de combustão, o qual provoca o bloqueio das linhas pelas quais escoam os produtos da combustão e além, isolam as superfícies sobre as quais é depositado, modificando as condições iniciais do processo de combustão e a queda na transferência de calor com o exterior.

Na figura 7.26 é apresentado o interior da câmara de combustão de paredes não isoladas antes e depois de realizar alguns testes com a queima do óleo pirolítico de pneus.

Figura 7.26 - Interior da câmara de combustão (a) antes e (b) depois dos testes experimentais.



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

O material sólido (material particulado) depositado sobre a superfície das paredes do interior da câmara e as pás do *swirler* axial do queimador contém espécies químicas que promovem a corrosão como os sulfitos, os quais representam uma alta porcentagem da massa total do material particulado depositado (DI NATALE e CORETENUTO, 2015). Na Figura

7.26b é observada também a formação de alcatrão na superfície do bico injetor, sendo este o responsável do entupimento do mesmo. Durante os testes, a temperatura da superfície do bico injetor era suficientemente alta, para evitar a solidificação do alcatrão sobre a superfície do bico injetor, mas depois de terminar os testes a temperatura da superfície sofria uma queda súbita, a qual causava o esfriamento da superfície e um aumento da densidade do alcatrão provocando o bloqueio da saída do combustível através deste.

7.7 RESULTADOS DO ESTUDO EXPERIMENTAL DA COMBUSTÃO DO OPP

Os resultados das frações molares de CO₂, CO e NO_x obtidos dos analisadores de gases em base seca nos testes experimentais da combustão do óleo pirolítico de pneus foram corrigidos para 15% de O₂, com o fim de facilitar a análise e padronizar os dados obtidos.

A correção das frações molares dos produtos da combustão (poluentes) é necessária para obter uma medida das concentrações sob uma base padrão por propósitos de regulação e comparação (BAUKAL, 2001). A equação empregada para expressar as medidas das concentrações em uma base padrão é expressa na equação (7.1) apresentada por Carvalho (2004).

$$[A]_{BS,corr} = \frac{0,21 - [O_2]_{BS,corr}}{0,21 - [O_2]_{BS,real}} x [A]_{BS,real} \quad (7.1)$$

Sendo

$[A]_{BS,corr}$: Concentração corrigida em base seca do poluente A

$[A]_{BS,real}$: Concentração real em base seca do poluente A

$[O_2]_{BS,corr}$: Concentração corrigida em base seca do oxigênio (O₂)

$[O_2]_{BS,real}$: Concentração real em base seca do oxigênio (O₂)

Outro resultado apresentado é o calor perdido nas paredes da câmara de combustão não isolada, por meio de cálculos indiretos e com o valor numérico da temperatura da exaustão,

medido por um termopar chromel-alumel tipo k, localizado a 28 cm do flange inferior da câmara de combustão.

Os resultados obtidos do processo de combustão do óleo pirolítico de pneus são apresentados em função do coeficiente de excesso de ar, do ângulo de pá do *swirler* (30, 50 e 70 graus) axial de pás móveis, e do número de *swirl*, respectivamente.

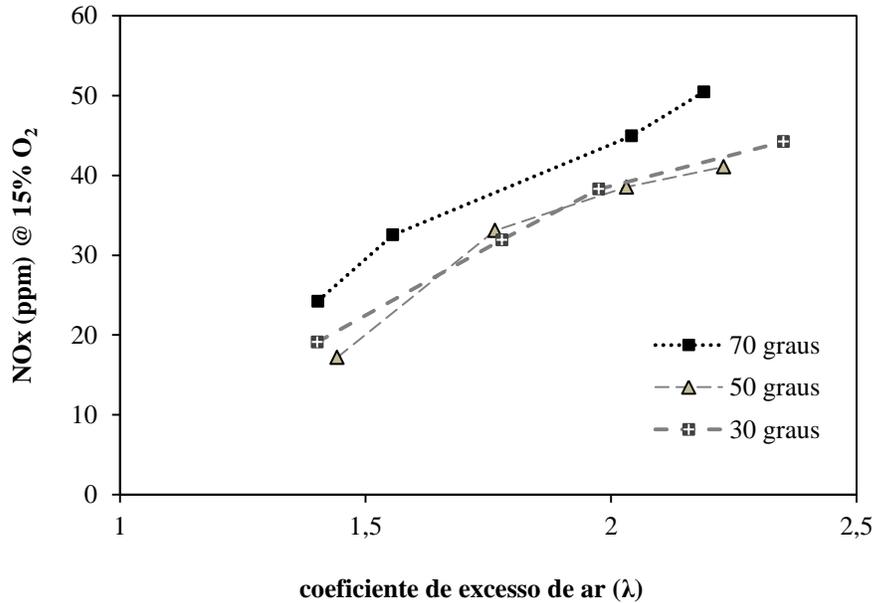
7.7.1 Efeito do coeficiente de excesso de ar

Os resultados apresentados foram obtidos a partir de um processo de queima convencional usando um queimador com “*swirler*” axial. Os testes foram conduzidos com uma vazão de OPP de 1,39 kg/h e com vazões de ar de combustão de 27, 29, 33 e 37 kg/h, correspondentes a valores de coeficientes de excesso de ar de 1,46, 1,57, 1,78, e 2,00, respectivamente. Para vazões de ar menores a 22 kg/h, ou seja, para um coeficiente de excesso de ar menor de 1,19, a chama obtida era muito instável, tendo sido adotado o valor de 27 kg/h de vazão de ar para evitar possíveis interrupções nos testes experimentais originadas pela extinção da chama. É importante perceber que os coeficientes de excesso de ar apresentados nos gráficos a seguir, diferem dos valores determinados através das vazões de ar da combustão, pois a quantidade de ar efetiva, que reage com o OPP no interior da câmara de combustão, é menor, produzido por possíveis fugas ou por uma deficiente mistura do combustível e do ar. Os valores dos coeficientes de excesso de ar foram calculados da análise das frações molares das espécies químicas (CO, CO₂, O₂ e NO_x) da amostra de gases, medidas pelos analisadores de gases SIDOR.

7.7.1.1 Emissões de NO_x e CO

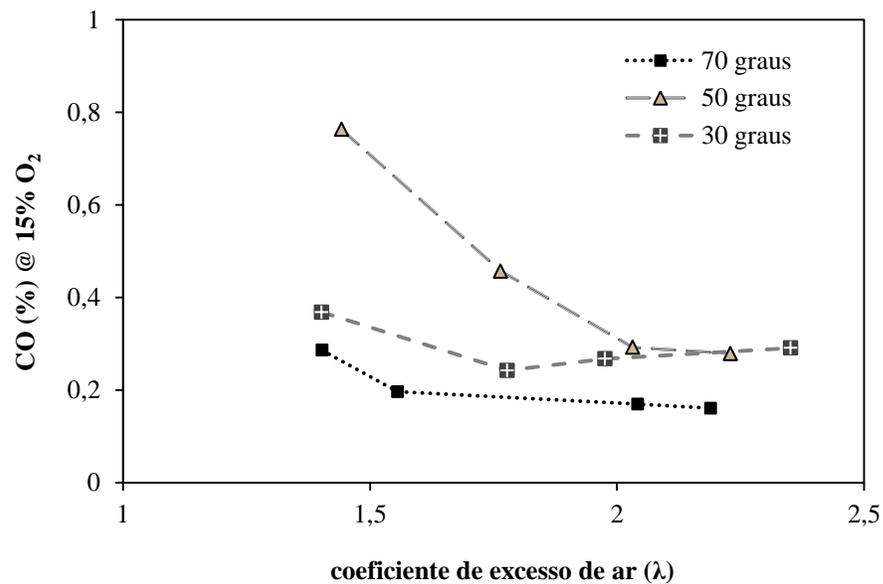
Os resultados das frações molares, em base seca, dos NO_x e CO medidos pelo analisador de gases, em um processo de combustão convencional utilizando uma câmara de paredes não isolada, empregando um queimador com *swirler* axial de pás variáveis são apresentados nas Figura 7.27 e 7.28, para ângulos das pás do *swirler* de 70, 50 e 30 graus sexagesimais, respectivamente.

Figura 7.27 - Medidas das frações molares, em base seca, do NO_x corrigidas para 15 % de O_2 , para ângulos de pá do *swirler* axial de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.



Fonte: Autoria própria

Figura 7.28 - Medidas das frações molares, em base seca, do CO corrigidas para 15 % de O_2 , para ângulos de pá do *swirler* axial de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.



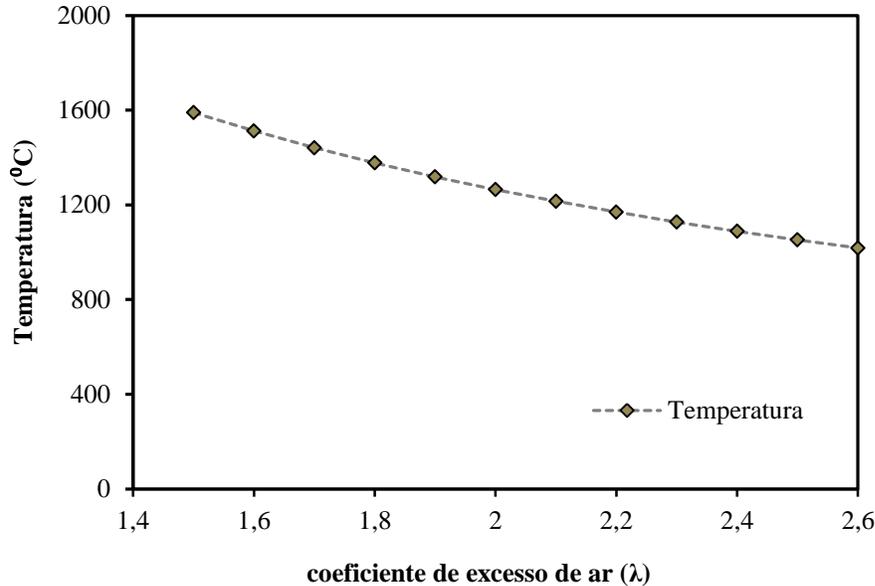
Fonte: Autoria própria

As medidas máximas das frações molares, em base seca, do NO_x corrigidas para 15 % de O_2 foram de 50,46, 41,06 e 44,22 ppm para os ângulos de pá do *swirler* de 70, 50 e 20 graus sexagesimais, respectivamente.

Os resultados experimentais apresentam um comportamento contrário ao esperado a um cálculo de equilíbrio químico ou cinético, no qual a quantidade de NO_x emitido diminui com o incremento de ar no processo de combustão. O mesmo comportamento também foi observado nos resultados de Ronceros (2005), na combustão de gás natural em uma câmara de combustão refrigerada com água.

A razão deste comportamento pode estar associada à contribuição relativa do mecanismo de formação de NO_x térmico, o qual enfatiza a dependência da temperatura na formação deste poluente, sendo que para a contribuição do NO_x emitido no processo de combustão do óleo pirolítico de pneus em uma câmara de paredes não isoladas, operando em uma ampla faixa de vazões de ar, superior à estequiométrica (condições de combustão muito pobres), o mecanismo térmico tenha um aporte insignificante na quantidade total de NO_x emitido. Segundo Turns (2013), como regra, o mecanismo térmico em geral não tem importância para temperaturas abaixo de 1800 K (1526,85 °C). Para um cálculo de equilíbrio químico, simulando um processo de combustão adiabática a pressão constante, a partir da composição elementar e o poder calorífico superior (PCS) do óleo pirolítico de pneus, os valores de temperatura alcançados nas mesmas condições de excesso de ar são apresentadas na Figura 7.29.

Figura 7.29 - Temperatura de chama adiabática da combustão do OPP calculado por um modelo de equilíbrio químico adiabático sem pré-aquecimento do ar.



Fonte: Autoria própria.

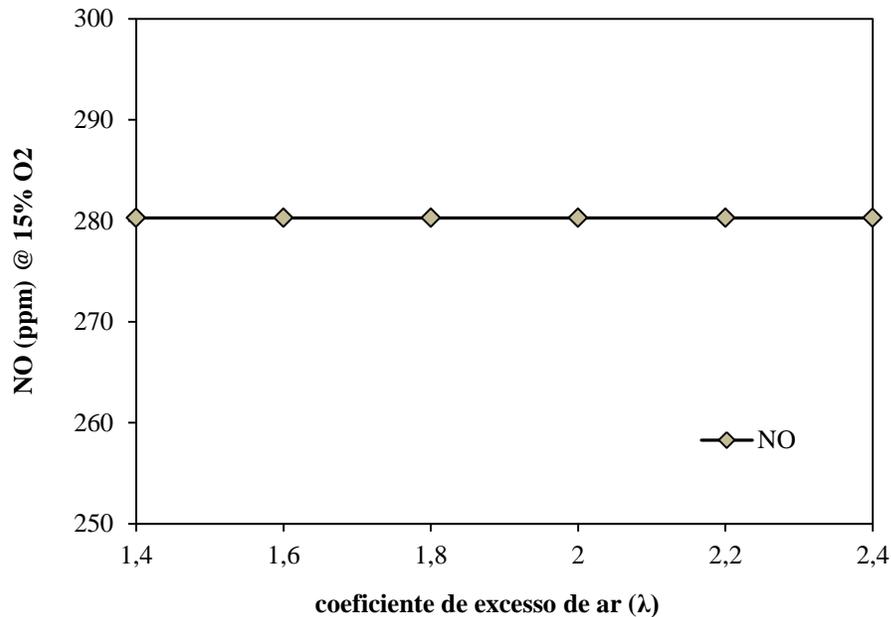
Os resultados de equilíbrio químico simulam condições perfeitas de mistura e queima do OPP, sendo os valores calculados de temperatura os máximos alcançados no processo de combustão adiabática à pressão constante. Para valores de coeficiente de excesso de ar entre 1,5 e 2,6, os valores de temperatura de chama adiabática se encontram entre 1590 e 1018 °C, segundo é apresentado no gráfico 7.29. Tendo como base os valores de temperatura máximas possíveis para os testes realizados e segundo Turns (2013) em condições de combustão pobre, pode ser considerado que o mecanismo térmico não é a principal fonte na formação de NO_x para a faixa de coeficientes de excesso de ar avaliado, isto é, entre 1,4 e 2,4, aproximadamente, conforme a Figura 7.27. .

O mecanismo NO de combustível, pode ser a principal fonte de emissão de NO para este caso, devido à própria natureza do combustível, na qual o nitrogênio presente em sua composição elementar representa o 0,6% da massa do combustível.

Supondo que todo o nitrogênio do OPP (0,6 % de sua massa) é convertido para NO, em um processo de combustão desenvolvido em uma faixa de coeficientes de excesso de ar entre 1,4 e 2,4, aproximadamente, ou seja, em condições de combustão pobre e considerando-se nos

produtos da combustão o CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 , SO_2 e NO , a Figura 7.30 apresenta os valores calculados das frações molares de NO , em base seca, corrigidas para 15 % de O_2 .

Figura 7.30 - Fração molar, em base seca, do NO corrigida para 15% de O_2 , formado a partir do teor de nitrogênio do OPP.



Fonte: Autoria própria.

Os valores calculados, segundo é visualizado na Figura 7.30, são maiores que os valores medidos experimentalmente, conforme Figura 7.27. O fato de ser maiores é um indicativo que a fonte principal de NO_x pode ser proveniente do nitrogênio do combustível, o qual é formado antes que o NO proveniente do nitrogênio do ar de combustão pelo mecanismo térmico, o qual requer altas temperaturas para iniciar o mecanismo, mas a câmara de combustão por não ser isolada, apresenta muitas perdas de calor, atingindo baixos valores de temperatura, além do baixo valor de temperatura alcançado no caso ideal de queima (sem perdas de calor), Figura 7.29, para tornar significativo o mecanismo térmico, segundo Turns (2013), para temperaturas acima de $1526,85^\circ\text{C}$.

Segundo Dean e Bozzelli (2000), é frequentemente assumido que quase todo o nitrogênio do combustível é convertido rapidamente em HCN, para depois, conforme o mecanismo imediato formar NO, como foi descrito na seção 4.3. Enquanto que, para a formação de NO pelo mecanismo térmico, a partir do nitrogênio do ar, é necessário quebrar a forte ligação covalente tripla que possui a molécula de N₂, para o qual se requer uma alta energia de ativação. Portanto, pode ser considerado que a principal fonte de nitrogênio para a formação de NO é o nitrogênio do combustível, o qual é acrescentado quando as condições de queima são melhoradas, ou seja, quando é aumentado o ar da combustão ou o grau de mistura entre o combustível e o oxidante.

Além, a formação de NO_x a partir da composição do combustível pode ser importante quando combustíveis como óleo (óleo combustível residual), carvão, ou combustível residual é empregado, os quais possuem quantidades significativas de nitrogênio ligados a seus compostos orgânicos, sendo que este mecanismo de formação seja mais predominante que o próprio mecanismo térmico, como é apresentado por Baukal (2001), em termos de fatores de emissão de NO_x segundo o reporte da EPA (1993) dos Estados Unidos, no qual assinala um fator de emissão de NO_x de 0,060 kg/10⁶ kJ proveniente do mecanismo térmico e um fator de emissão de NO_x de 0,120 kg/10⁶ kJ proveniente do combustível, utilizando óleo combustível residual em um equipamento de aquecimento. Assim, o aumento e diminuição das emissões de NO_x será determinado pela quantidade de espécies nitrogenadas presentes no combustível e na quantidade de ar utilizado no processo de combustão.

Paz (2007), reportou valores das frações molares de NO_x corrigidos com 3% de O₂ na faixa de 65 e 80 ppm na queima de óleo diesel na mesma câmara de combustão (resfriada com água) empregada neste trabalho, os quais apresentaram um comportamento na sua formação quase constante à medida que a vazão do ar de combustão foi acrescentada.

Os valores das frações molares de NO_x, conforme Figura 7.27, medidos neste trabalho, foram bem menores aos resultados reportados por William et al. (1998), na queima de óleo pirolítico de pneus utilizando um forno horizontal de paredes recobertas com material cerâmico (isoladas). A Tabela 7.2 apresenta os valores medidos das frações molares em ppm de NO_x reportados por William et al. (1998).

Tabela 7.8 – Emissões de NO_x da combustão do óleo pirolítico de pneus em [ppm]

Óleo pirolítico de pneus	NO _x [ppm]
7,6 % de excesso de O ₂	343
5,3 % de excesso de O ₂	466
2,1 % de excesso de O ₂	374

Fonte: William et al., (1998)

Os valores apresentados na Tabela 7.2 são maiores que os obtidos no presente trabalho devido ao tipo de câmara empregada para o processo de combustão, sendo que, para o caso de uma câmara de combustão de paredes isoladas (adiabática), o calor liberado durante a combustão é distribuída unicamente entre as espécies químicas dos produtos da combustão, atingindo até valores de temperatura elevadas em comparação à temperatura alcançada no interior de uma câmara de combustão de paredes não isoladas, nas quais a formação de NO pelo mecanismo térmico é consideravelmente afetada pela queda de temperatura nas paredes da câmara de combustão.

Contudo, a formação de NO_x não é apenas pela oxidação do nitrogênio contido no ar, senão também das espécies químicas nitrogenadas contidas no próprio combustível, assim como, das condições de operação do queimador e da câmara de combustão.

Para as emissões de CO na combustão do OPP, é observado na Figura 7.28 que as emissões máximas, medidas em base seca, corrigidas para 15 % de O₂ foram de 0,29, 0,76 e 0,37 %, cada valor correspondente a 70, 50 e 20 graus sexagesimais do ângulo de pá do *swirler* axial. Estes valores foram atingidos para coeficientes de excesso de ar de 1,40 e 1,44, respectivamente.

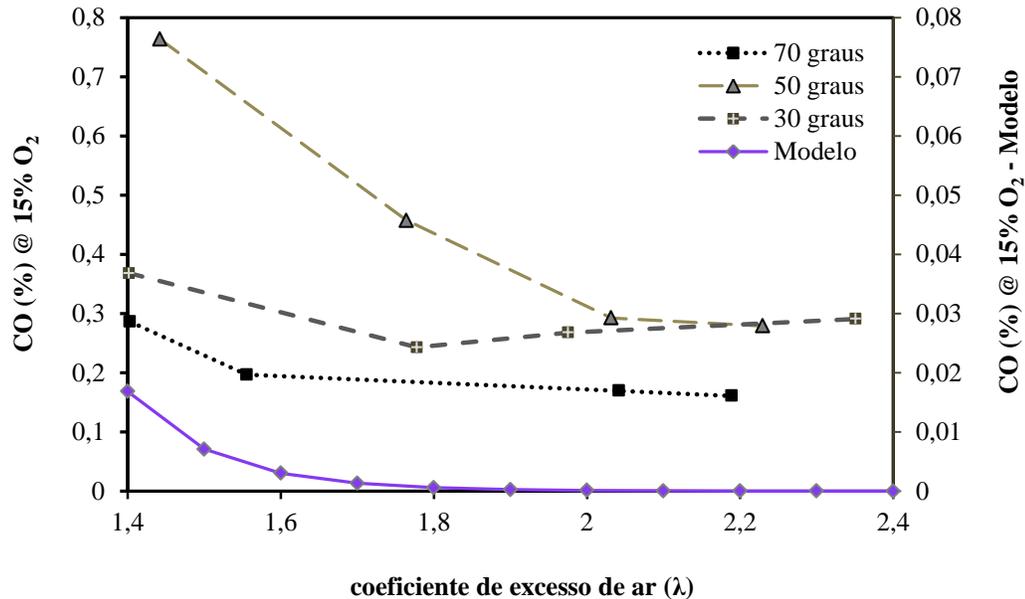
A fração molar de CO medida, quando o ângulo de pá do *swirler* foi de 50 graus, apresenta um valor bem elevado em comparação aos outros dois ângulos. Esse resultado pode ser atribuído à mudança do ângulo de pá durante o processo de combustão, que foi realizado sem parar o teste anterior, o qual foi de 70 graus. A mudança da intensidade da zona de recirculação, de maior a menor, deve ter contribuído à queima incompleta do OPP originada por uma perturbação no grau de mistura do OPP e o ar de combustão.

O comportamento na formação de CO, segundo é observado na Figura 7.28, evidencia uma diminuição com o incremento do coeficiente de excesso de ar, o qual é esperado em cálculos de equilíbrio químico e cinéticos em condições pobres de combustão. A queda de CO com o aumento de O₂ se deve principalmente, à maior disponibilidade de oxigênio para a oxidação do CO em CO₂, contudo, os valores das frações molares de CO corrigidas para 15% de O₂ resultaram bem maiores aos esperados nos cálculos de equilíbrio químico, sendo maiores para o teste quando o ângulo de pá do *swirler* foi de 50 graus sexagesimais, mas apresentou o menor valor quando o coeficiente de excesso de ar foi de 2,19 para um ângulo de pá de 70 graus sexagesimais. A razão pode estar atribuída ao maior grau de mistura entre o combustível e oxidante, o qual é causado pelo incremento da componente tangencial da velocidade do ar de combustão, aumentando a intensidade da zona de recirculação e permitindo uma queima mais homogênea e uma maior oxidação do CO em CO₂.

A taxa de formação de CO, além de ser influenciada pela quantidade de O₂ presente no processo é diretamente afetada pela temperatura desenvolvida nas condições de queima. A temperatura de chama diminui na medida em que a quantidade de ar é acrescentada, sendo que em condições de queima adiabática ideais para coeficientes de excesso de ar entre 1,5 e 2,5 (Figura 7.29) a temperatura atinge valores em torno de 1675 e 902 °C, respectivamente. Segundo Glassman (2008), a principal reação no mecanismo de oxidação de CO com presença de espécies hidrogenadas, não tem aumento significativo, até que a reação atinja temperaturas superiores de 1100 K (826,85 °C). Para os testes experimentais isto foi observado como uma diminuição exponencial nas emissões de CO, o qual foi mais evidente na Figura 7.28 entre os coeficientes de excesso de ar de 1,44 e 2,03 para um ângulo de pá de *swirler* de 50 graus sexagesimais com valores das frações molares de CO de 0,73% e 0,29%, respectivamente.

A perda de calor nas paredes da câmara de combustão afetou negativamente o desenvolvimento da reação de oxidação do CO para CO₂. O CO não tem energia disponível, o suficiente, para se oxidar a CO₂ ao entrar em contato com as paredes não isoladas da câmara de combustão, isto é sofre um “congelamento”, evitando a evolução da reação de oxidação. Este “congelamento” da reação de oxidação do CO é percebido pelo alto valor medido da fração molar de CO (10 vezes maior) quando comparado com os valores preditos em um modelo de equilíbrio químico adiabático como é apresentado na Figura 7.31.

Figura 7.31 - Emissões de CO medidos nos testes experimentais para ângulos de pá do *swirler* de 70, 50 e 30 graus sexagesimais comparados com os preditos por um modelo de equilíbrio químico adiabático.



Fonte: Autoria própria.

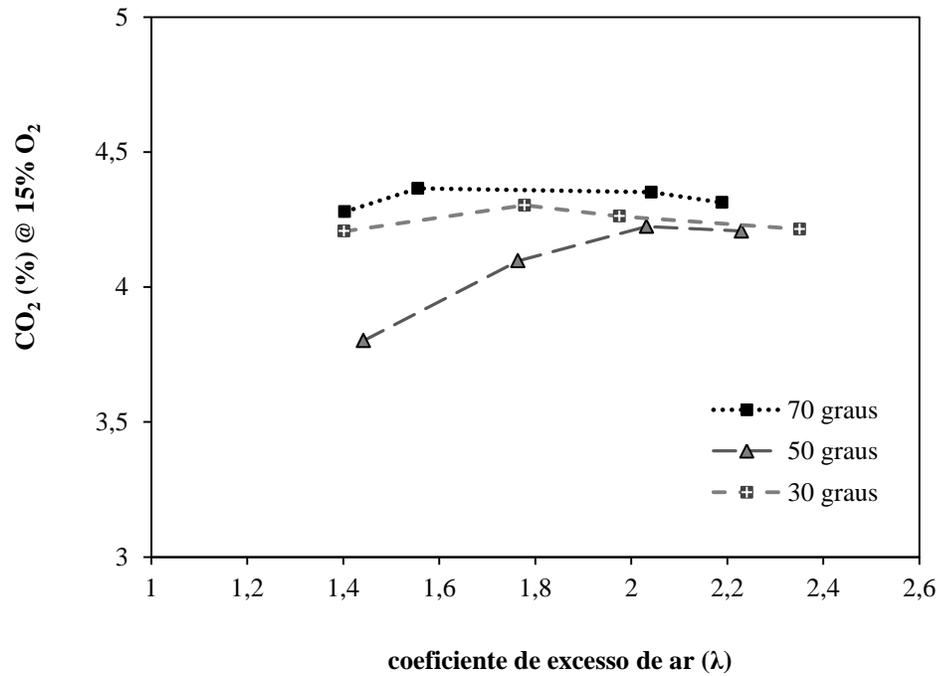
7.7.1.2 Emissões de CO₂

As emissões de CO₂ são favorecidas com o aumento do oxidante (O₂), o qual promove a oxidação completa do CO, mas com quantidades de O₂ acima da quantidade estequiométrica (excesso de ar), a fração molar do CO₂ começa a sofrer uma queda, sendo que uma parte de O₂ fica presente nos produtos, diluindo estes, causando maior diluição na medida em que o ar é acrescentado.

A Figura 7.32 expõe as emissões de CO₂ corrigidas para 15% de O₂ em função do coeficiente de excesso de ar durante a queima do óleo pirolítico em condições pobres de combustão variando o ângulo das pás do *swirler* para 70, 50 e 30 graus sexagesimais. A correção com 15% de O₂ modifica a tendência das emissões de CO₂, apresentando um comportamento oposto ao esperado (causado pela diluição) com o aumento do coeficiente de excesso de ar em condições de combustão pobre, conforme Figura 7.32, o qual não aconteceu na correção das

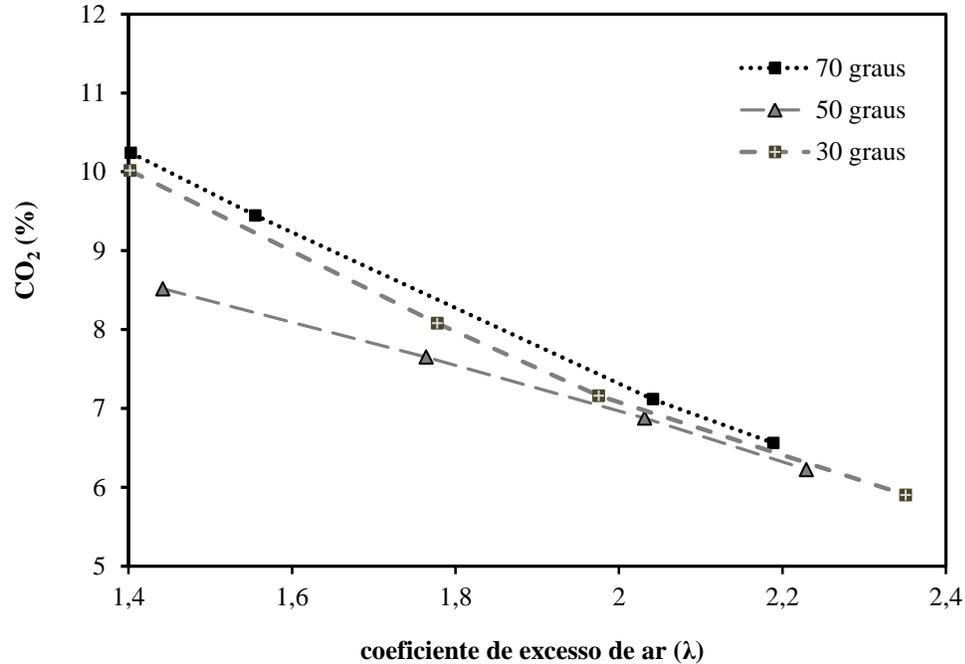
espécies químicas do CO e NO_x, por esta razão são expostos também os resultados das emissões do CO₂ em função do coeficiente de excesso de ar sem a correção de 15% de O₂ na Figuras 7.33.

Figura 7.32 - Medidas das frações molares, em base seca, de CO₂ corrigidas para 15% de O₂, para ângulos de pá do *swirler* axial de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.



Fonte: Autoria própria.

Figura 7.33 - Medidas das frações molares não corrigidas de CO₂, para ângulos de pá do *swirler* axial de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.



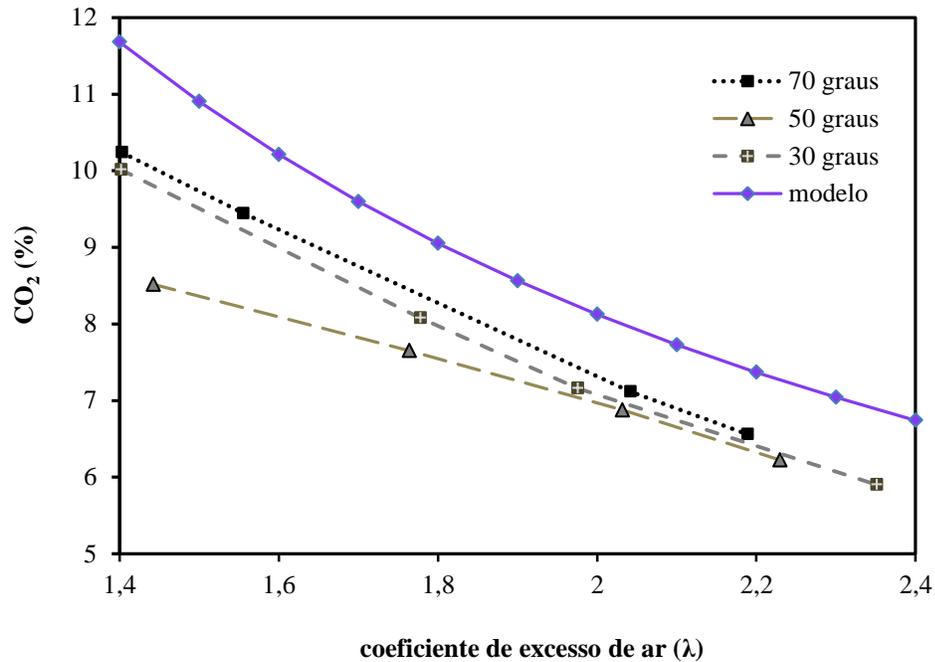
Fonte: Autoria própria.

Paz (2007) também apresentou os resultados da queima do óleo diesel em função do coeficiente de excesso de ar sem corrigir com O₂, argumentando que a correção esconde o efeito do excesso de ar sobre as emissões de poluentes.

As medidas das frações molares de CO₂ foram menores para o ângulo de pá de 50 graus sexagesimais, mas as medidas de CO correspondentes a esse ângulo (50 graus), apresentaram um maior valor em comparação aos ângulos de 70 e 30 graus. Este maior valor é consequência de uma menor oxidação da espécie química CO para se converter em CO₂.

A oxidação incompleta do CO afeta em geral a formação de CO₂ nos produtos, sendo esperado que no cálculo das frações molares do CO₂, a partir de um modelo de equilíbrio químico adiabático, os valores preditos serem maiores aos obtidos experimentalmente, este resultado é observado na Figura 7.34.

Figura 7.34 - Emissões de CO₂, não corrigidos, medidos nos testes experimentais para os ângulos de pá do *swirler* de 70, 50 e 30 graus sexagesimais, comparados com os preditos por um modelo de equilíbrio químico adiabático.



Fonte: Autoria própria.

Contudo, as emissões de CO₂, CO e NO_x na queima de óleo pirolítico de pneus são comparáveis com os reportados na queima do óleo diesel por Paz (2007). A Tabela 7.3 apresenta os valores das emissões de CO₂, CO e NO_x (base seca) na queima de óleo diesel reportados por Paz (2007), sendo as medidas feitas em uma câmara de combustão de paredes refrigeradas, utilizando um atomizador tipo Y-jet e um queimador com *swirler* axial de pás variáveis.

Tabela 7.9 – Emissões de CO₂, CO, NO_x, em base seca, da queima do óleo diesel, utilizando um atomizador tipo Y jet.

α	O ₂ (% vol.)	CO ₂ (% vol.)	CO (% vol.)	NO _x (ppm)	[O ₂] _{correg} = 15 %		
					CO ₂ (% vol.)	CO (% vol.)	NO _x (ppm.)
1,17	3,33	12,93	0,06	78,51	4,39	0,02	26,66
1,23	4,15	12,36	0,05	79,39	4,40	0,02	28,27
1,31	5,19	11,60	0,04	70,66	4,40	0,02	26,82
1,34	5,65	11,36	0,04	66,57	4,44	0,02	26,02
1,36	5,89	11,07	0,04	73,45	4,40	0,02	29,17

Adaptado: Paz (2007)

α : coeficiente de excesso de ar

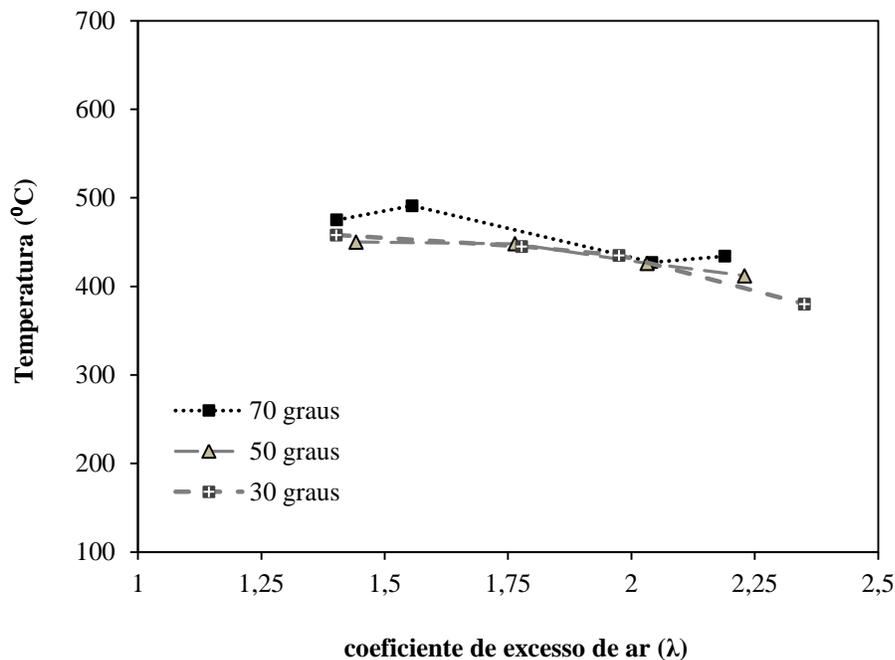
Embora os resultados das emissões de CO da combustão do óleo diesel serem menores aos observados no óleo pirolítico de pneus, as emissões de NO_x e CO₂ apresentam as mesmas tendências de aumentar e diminuir, respectivamente, sendo que para o caso do NO_x emitido pela combustão do óleo diesel, os valores medidos para os coeficientes de excesso de ar de 1,17 e 1,36 foram de 26,66 e 29,7 ppm corrigidos para 15 % de O₂, enquanto que na queima do óleo pirolítico de pneus para coeficientes de excesso de ar de 1,40 e 2,19 foram de 24 e 50,46 ppm, para um ângulo de pá de 70 graus do *swirler*, sendo observado uma tendência a aumentar em ambos casos quando o ar no processo de combustão é acrescentado.

As altas emissões de CO podem estar atribuídas à composição química do combustível, a qual é uma mistura muito complexa de compostos orgânicos de 5-20 carbonos com uma grande proporção de aromáticos. A formação adiantada de CO na oxidação aromática em comparação à oxidação alifática pode ser a causa das grandes quantidades de CO medidas na combustão do óleo pirolítico, sendo que, na oxidação alifática, a formação de CO começa mais tarde nas reações, após ter pequenas olefinas formadas.(GLASSMAN, 2008).

7.7.1.3 Calor perdido na câmara de combustão

O calor perdido na câmara de combustão foi estimado a partir de um cálculo indireto, aplicando a primeira lei da termodinâmica para um sistema aberto. Os dados necessários para realizar o balanço energético foram a temperatura de exaustão, medida por um termopar localizado a 28 cm do flange inferior do segundo módulo da câmara de combustão e a composição dos produtos da combustão (O_2 , CO_2 , CO , N_2 e H_2O), os quais foram obtidos a partir de um balanço de massa das medições das frações molares de CO , CO_2 e O_2 feitas pelos analisadores de gases. As medidas de temperatura de exaustão em função do coeficiente de excesso de ar para diferentes ângulos das pás do *swirler* são apresentadas na Figura 7.35.

Figura 7.35 - Temperatura de exaustão em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do *swirler* de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.



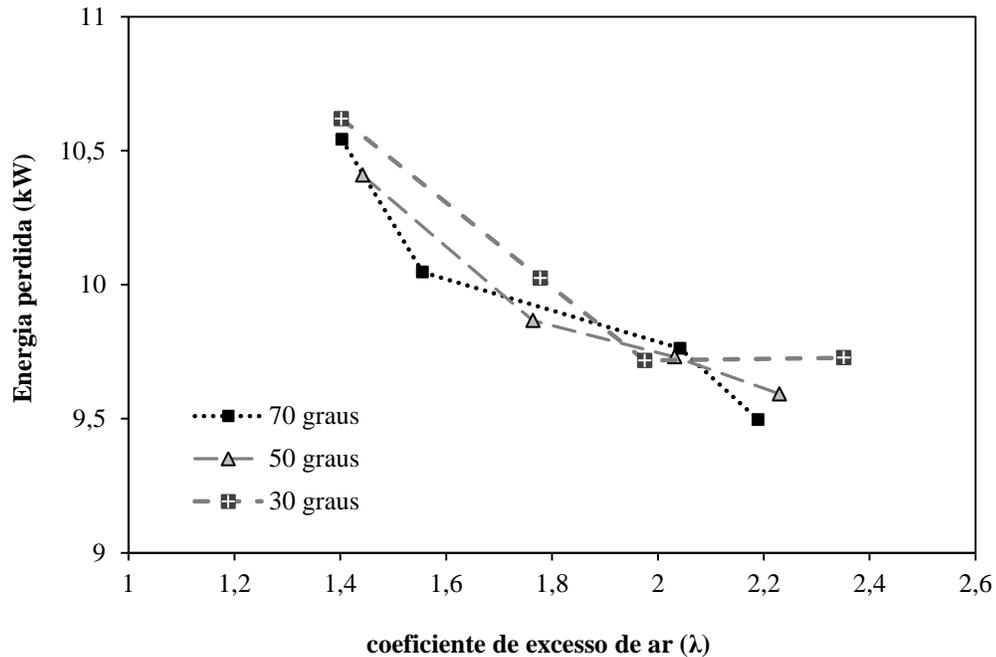
Fonte: A autoria própria.

Da Figura 7.35 é observada uma queda da temperatura de exaustão com o aumento do coeficiente de excesso de ar, o que indica que o calor liberado na queima do óleo pirolítico é

distribuído entre uma maior quantidade das espécies químicas dos produtos da combustão, nos quais existe uma maior presença de O_2 e N_2 quando o coeficiente de excesso de ar é acrescentado.

Um exemplo do cálculo do calor perdido na câmara de combustão é apresentado no **APÊNDICE I**. Os resultados obtidos dos cálculos do calor perdido na câmara de combustão, através dos resultados experimentais, são expostos na Figura 7.36.

Figura 7.36 - Energia perdida por unidade de tempo na câmara de combustão em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do *swirler* de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.

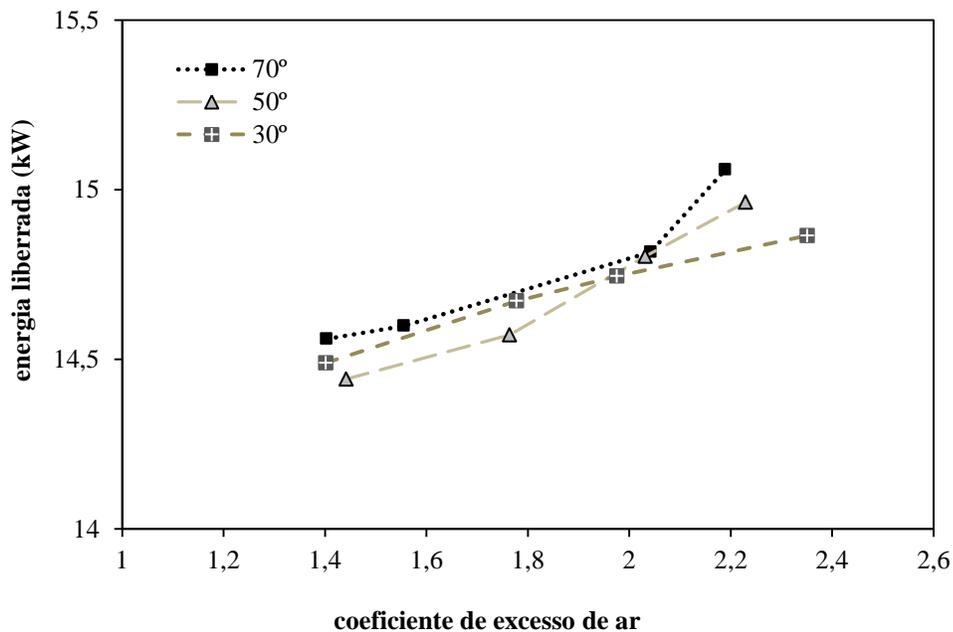


Fonte: Autoria própria.

Um cálculo similar ao apresentado no **APÊNDICE I**, do calor perdido na câmara de combustão, é feito para determinar o calor liberado na queima do óleo pirolítico. A variante no cálculo consiste em considerar que a temperatura dos produtos é igual à temperatura de entrada dos reagentes ($25^{\circ}C$), assim a energia liberada durante a quebra das ligações da molécula do óleo pirolítico será apenas utilizada para a formação dos produtos e não para acrescentar a sua temperatura (variação da entalpia sensível). A Figura 7.37 apresenta os resultados do calor

liberado em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do *swirler* de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.

Figura 7.37 - Energia liberada por unidade de tempo na câmara de combustão em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do *swirler* de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.



Fonte: Autoria própria.

O aumento do calor liberado com o acréscimo do coeficiente de excesso de ar é um indicativo do aumento da oxidação do CO em CO₂, resultando assim, em uma menor presença desta espécie química nos produtos da combustão, o qual foi observado na Figura 7.28. A reação de oxidação do CO em CO₂ libera aproximadamente toda a energia térmica associada ao processo de combustão (TURNNS, 2013).

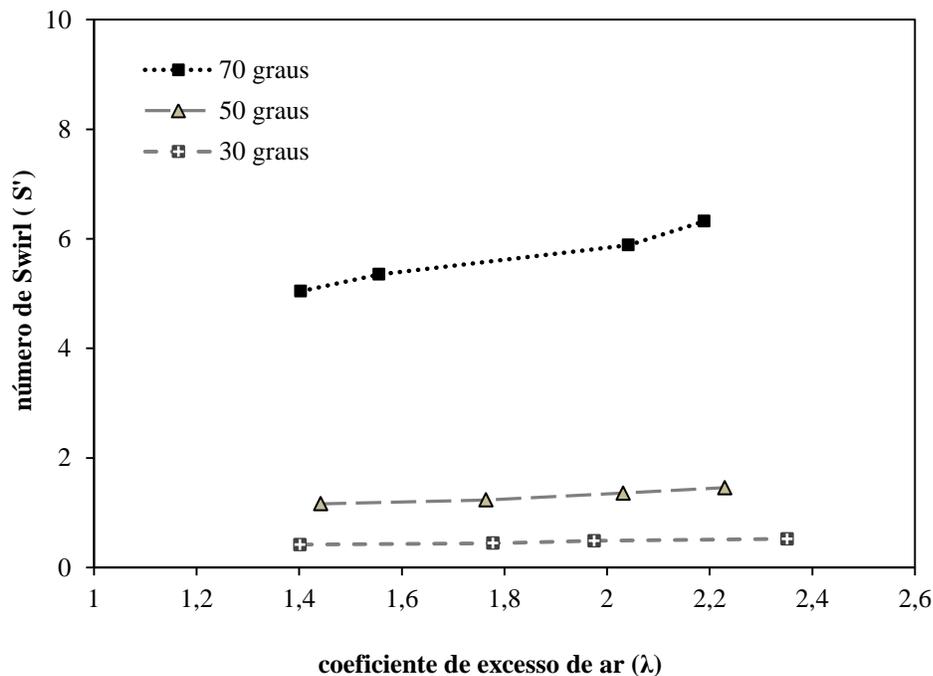
No entanto, apesar de aumentar a energia liberada na reação de combustão, o acréscimo do ar de combustão ocasiona um aumento das espécies O₂ e N₂ nos produtos, e uma distribuição da energia liberada entre mais espécies químicas, o qual é manifestado através da diminuição da temperatura dos produtos. A queda de temperatura das espécies químicas no interior da câmara (não isolada) de combustão afeta à transferência de calor, e conseqüentemente uma menor

quantidade de calor é trocada com os arredores. Na Figura 7.36 foram apresentados os efeitos dos decrementos da transferência de calor, expostos como uma diminuição na perda de calor entre as paredes da câmara de combustão e os arredores.

7.7.2 Efeito do número de *swirl* (S)

Na Figura 7.38 é ilustrada a tendência do número do *swirl* calculado com o acréscimo do coeficiente de excesso de ar, assim como a influência do ângulo de pá do *swirler* axial.

Figura 7.38 - Número de *swirl* em função do coeficiente de excesso de ar para ângulos de pá do *swirler* de 70, 50 e 30 graus sexagesimais.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 7.38 é observado que o número de *swirl* calculado aumenta com o acréscimo do coeficiente de excesso de ar para os três ângulos de pá escolhidos nos testes, sendo que para o ângulo de 70 graus sexagesimais, os valores do número de *swirl* calculado são muito maiores que para os outros dois ângulos (50 e 30 graus), portanto há uma maior influência do ângulo da pá

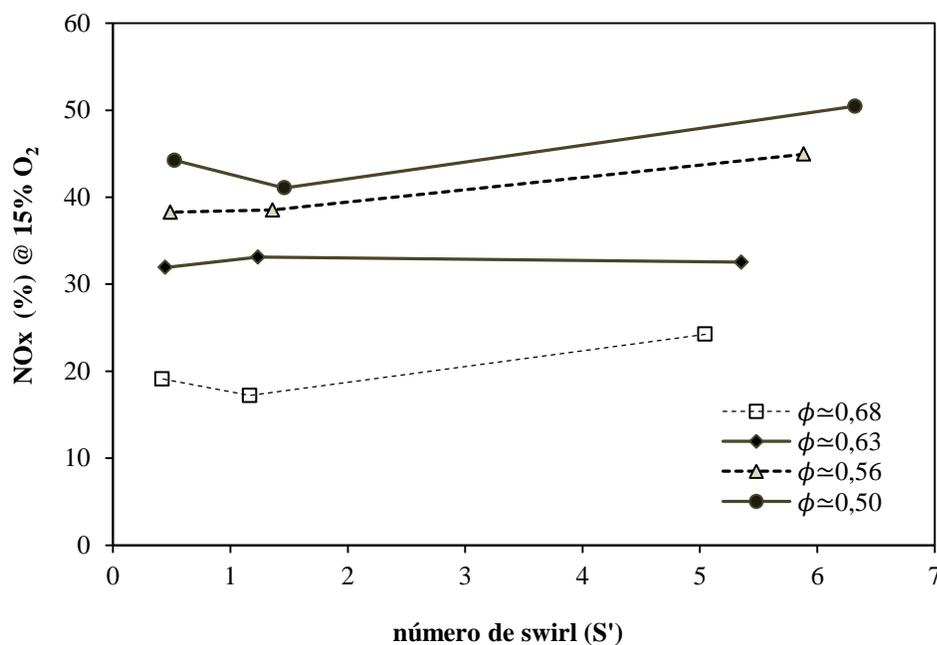
sobre a intensidade da zona de recirculação em comparação com o ar da combustão. O incremento do número de *swirl* para a faixa de 1,4 a 2,3 de coeficiente de excesso de ar foi de aproximadamente 24 % para os três casos. Também foi encontrado que a chama se tornava instável para um ângulo de pá de 20 graus e valores abaixo deste.

7.7.2.1 Emissões de NO_x

Os gráficos apresentados a seguir são especificados por um valor de razão de equivalência, sendo utilizados neste trabalho 4 valores de razões de equivalência correspondentes a vazões de ar de 27, 29, 33 e 37 kg/h. Além, cada gráfico está constituído por três pontos, os quais estão associados ao ângulo de pá do *swirler* axial, sendo esses valores iguais a 30, 50 e 70 graus em cada gráfico.

Os resultados experimentais apresentaram um leve incremento nas emissões de NO_x com o aumento de número de *swirl*. Essa tendência é observada na Figura 7.39.

Figura 7.39 - Emissões de NO_x em função do número de *swirl* para diferentes razões de equivalência.



Fonte: Autora própria.

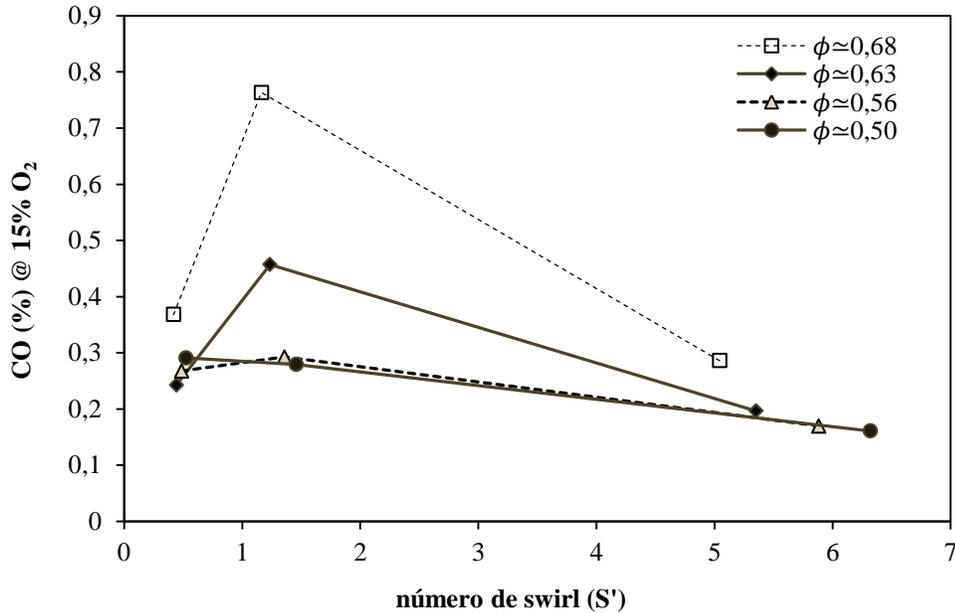
A tendência de aumentar as emissões de NO_x com o incremento do número de *swirl* foi observado por alguns autores como Ronceros (2005), Paz (2007) e Mafra (2000). Ronceros (2005) atribuiu essa tendência à intensificação da zona de recirculação com o incremento do número de *swirl*, o qual favorece a concentração da liberação da energia propiciando regiões com maior temperatura e promovendo a formação de NO_x . Mafra (2000) queimando GLP, encontrou que para uma faixa de número de *swirl* baixo (0,364-0,887), as emissões de NO_x diminuem com o incremento do número de *swirl*, enquanto para números de *swirl* intermédios (0,887-1,315) as emissões de NO_x se mantem quase constantes e para números de *swirl* acima de 1,315 apresenta-se um acréscimo das emissões, assim Mafra (2000) recomendou fazer algumas alterações no queimador utilizado em seu trabalho, pois o mesmo não permite que se opere em números de *swirl* maiores a 1,463, e assim comprovar a tendência de aumento nas emissões de NO_x para números de *swirl* mais intensos.

Neste trabalho foi encontrado um acréscimo nas emissões de NO_x com o incremento do número de *swirl*, sendo o parâmetro mais influente o ângulo de pá do *swirler*. As maiores emissões de NO_x foram registradas para uma vazão de ar de 37 kg/h ($\phi=0,50$) e um ângulo de pá do *swirler* de 70 graus, sendo esses o valor registrado de 50, 46 ppm correspondente a um número de *swirl* igual a 6,32. Contudo, as emissões de NO_x medidas para razões de equivalência distintas mostraram um comportamento quase estável não maiores de 45 ppm.

7.7.2.2 Emissões de CO e CO_2

As emissões de CO e CO_2 estão intimamente vinculadas a seus mecanismos de formação e destruição, mas a intensidade da zona de recirculação tem uma influência muito significativa, a qual promove uma maior taxa de mistura e uma melhor queima do combustível líquido. Nas Figuras 7.40 e 7.41 é observado o comportamento antagônico entre a destruição de CO e a formação de CO_2 .

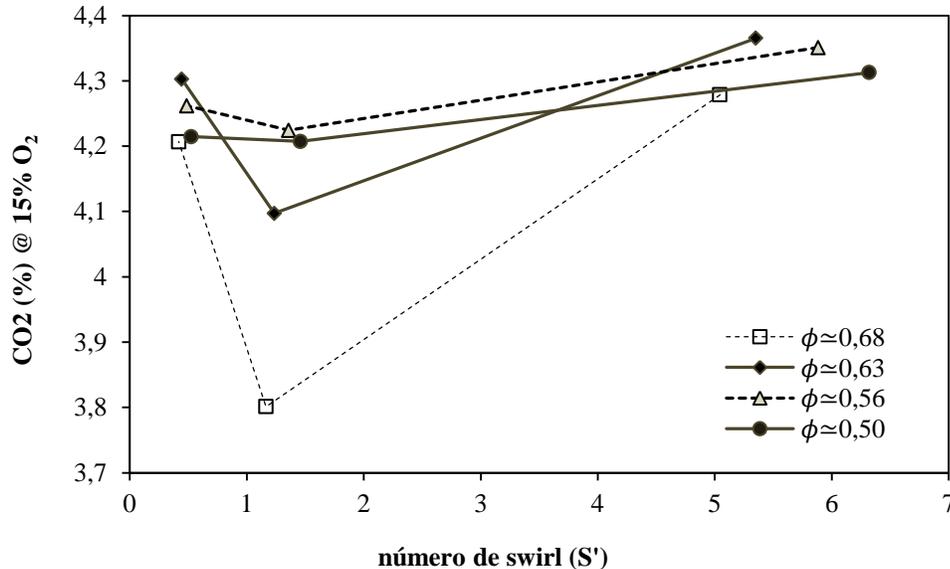
Figura 7.40 - Emissões de CO em função do número de *swirl* para diferentes razões de equivalência.



Fonte: Autoria própria.

O incremento nas emissões de CO para o ângulo de pás de 50 graus (segundo ponto) com razões de equivalência de 0,68 e 0,63 pode ter sido causado pela mudança do ângulo das pás do *swirler*, o qual gerou instabilidade na chama e zonas de combustão rica que promoveram uma combustão incompleta e a formação de CO. Para razões de equivalência menores (0,56 e 0,50), sendo maior a vazão do ar de combustão respeito às duas razões de equivalência anteriores (0,68 e 0,63), o incremento não foi significativo, mas apresentou uma tendência decrescente. Bizzo (1997) apresentou um comportamento similar ao observado neste trabalho nas emissões de CO ao queimar uma mistura de GLP e tolueno em diferentes concentrações volumétricas, no qual observou que o aumento do número de *swirl* acrescentou as emissões de CO para valores de excesso de ar de 19% e diminuiu para maiores valores de excesso de ar (42%) atribuindo este comportamento ao incremento da região de mistura dentro da câmara de combustão.

Figura 7.41 - Emissões de CO₂ não corrigidas em função do número de *swirl* para diferentes razões de equivalência



Fonte: Autoria própria.

As emissões de CO₂ apresentam uma tendência crescente à medida que aumenta o número de *swirl*, no entanto, é observada uma ligeira queda para o ângulo de pás de 50 graus (segundo ponto), o qual é contrário ao comportamento mostrado na emissão de CO para este mesmo ângulo. A tendência geral das emissões de CO₂ é de aumentar com o incremento da taxa de oxidação do CO, reduzindo as emissões de CO ao mesmo tempo, e torna o processo de combustão mais eficiente.

Os resultados da queima de óleo diesel apresentados por Paz (2007) indicaram o mesmo comportamento observado na queima de óleo pirolítico de pneus, os quais possuem características físicas e químicas similares. Paz (2007) explica a diminuição das emissões de CO e o incremento do CO₂ com o aumento do número de *swirl*, como consequência do incremento da taxa de mistura entre os reagentes, causado por uma maior zona de recirculação, o qual melhora substancialmente a combustão, sendo não significante para o caso de combustíveis líquidos voláteis e gasosos, os quais já apresentam uma facilidade para misturar-se com o oxidante, mesmo com jatos simples sem a presença de *swirler*.

7.7.3 Carbono do combustível sem reagir na combustão do OPP

Para um processo de combustão ideal, no qual é assumido que todo o carbono do combustível reage com o oxidante para formar CO e CO₂, a formação e deposição de material carbonoso é nula, enquanto que para um processo de combustão real, a presença do material carbonoso não é desprezível, dependendo da qualidade do processo de queima. Na queima ideal do OPP, o carbono do combustível se encontra nas espécies químicas CO e CO₂, cujas quantidades podem ser estimadas a partir do modelo de equilíbrio químico desenvolvido no capítulo 6. Os resultados experimentais apresentados neste capítulo, das frações molares do CO e CO₂, somados devem dar como resultado o conteúdo total do carbono no combustível, ou seja, a soma do CO e CO₂ calculados pelo modelo de equilíbrio químico, mas estes resultados são diferentes.

Uma forma de apresentar os produtos da combustão, que possuem carbono na sua composição, é considerando todas elas como CO₂, ou seja, obtendo seu equivalente de CO₂. As espécies químicas consideradas presentes nos produtos da combustão no estudo teórico e experimental da combustão do OPP foram unicamente CO e CO₂, assim o equivalente do CO em termos de CO₂ pode ser determinado como segue:



$$\text{CO}_{2,\text{corr}} = [\text{CO}_2]_{\text{CO}_2} + [\text{CO}_2]_{\text{CO}} \quad (7.3)$$

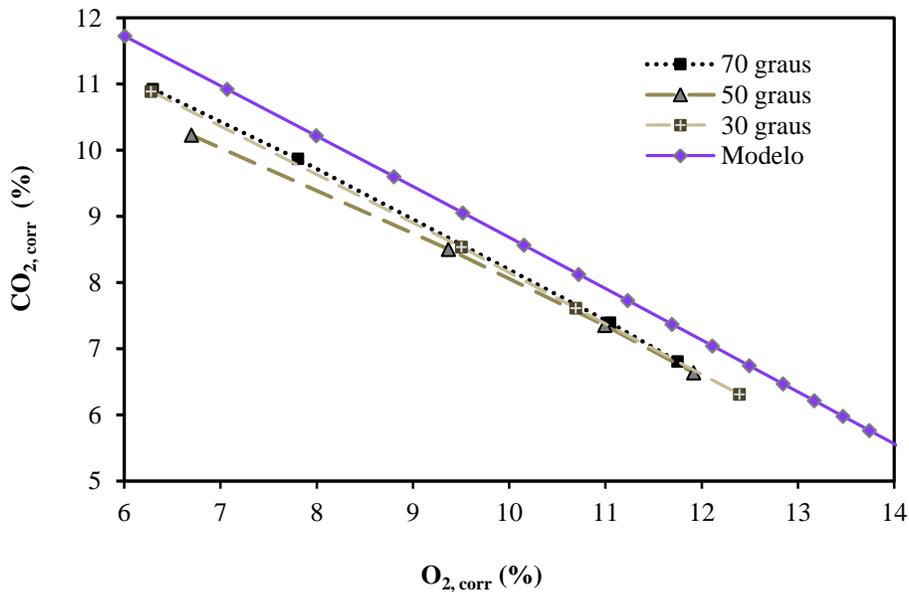
Na equação (7.2) é observado que para obter o CO₂ equivalente do CO é preciso adicionar meio mol de O₂, o qual é obtido do O₂ presente nos produtos da combustão. Assim, o conteúdo de O₂ nos produtos é reduzido na mesma quantidade adicionada ao CO para obter CO₂. A nova fração molar de O₂ (corrigida) nos produtos é calculada pela equação (7.4).

$$\text{O}_{2,\text{corr}} = [\text{O}_2] - \frac{1}{2}[\text{CO}_2]_{\text{CO}} \quad (7.4)$$

As quantidades $[\text{CO}_2]_{\text{CO}_2}$, $[\text{CO}_2]_{\text{CO}}$ e $[\text{O}_2]$ representam as frações molares em base seca do CO_2 , CO e O_2 , respectivamente, as quais são apresentadas no **APÊNDICE II**. A fração molar do CO em termos de CO_2 não muda numericamente, pois segundo é percebido da equação (7.2), para cada mol de CO é possível obter um mol de CO_2 .

Na Figura 7.42 são apresentados os valores obtidos do CO_2 corrigido em função do O_2 corrigido, tanto para os resultados das frações molares medidas no estudo experimental do OPP como para o estudo teórico, calculadas a partir do modelo de equilíbrio químico.

Figura 7.42 - Comparação entre as frações molares de CO_2 corrigidos, calculadas pelo modelo de equilíbrio químico e as medidas experimentalmente



Fonte: Autoria própria.

Da Figura 7.42 é possível obter uma equação linear que ajuste os pontos dos valores calculados pelo modelo de equilíbrio químico do CO_2 corrigido. A equação de regressão linear obtida é apresentada a seguir:

$$\text{CO}_{2,\text{corr}} = -0,7732 \times \text{O}_{2,\text{corr}} + 16,399 \quad (7,5)$$

Com $R^2=1$.

Os valores do $\text{CO}_{2,\text{corr}}$ calculados com a equação (7,5), correspondentes aos valores reais de $\text{O}_{2,\text{corr}}$ obtidos a partir das medidas realizadas pelos analisadores de gases das frações molares de CO e CO_2 , para três ângulos de pá (70° , 50° e 30°) do *swirler*, e a equação (7.4) são apresentados nas Tabelas do **APÊNDICE II**, assim como a porcentagem de carbono não convertido em CO e CO_2 . A média dos valores da porcentagem de carbono do OPP não convertido em CO e CO_2 , para os ângulos de pá do *swirler* de 70° , 50° e 30° , foram de 5,71, 7,61 e 6,29 %, respectivamente.

O maior valor da porcentagem de carbono não convertido foi identificado no ângulo de pá de 50° . Provavelmente, os carbonos do OPP não convertidos em CO e CO_2 possam ser encontrados nos resíduos carbonosos, provenientes do processo de combustão, os quais são o principal problema na combustão do OPP, conforme descrito na seção 7.6.

8 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de combustão do óleo pirolítico obtido a partir de pneus inservíveis, em condições de queima convencional, utilizando um queimador com *swirler* axial e avaliar assim, a possibilidade de seu uso como combustível substituto alternativo nas condições de queima mencionadas.

Os resultados foram favoráveis, conseguindo se estabelecer uma chama estável em condições de queima convencionais, empregando apenas como tecnologia um *swirler* axial de pás móveis, o qual gera uma zona de recirculação favorecendo a mistura entre o combustível e o oxidante.

O óleo pirolítico de pneus como combustível alternativo tem boas possibilidades de sucesso, do ponto de vista energético, por possuir um alto poder calorífico superior (42,04 MJ/kg) similar ao óleo diesel (46,1 MJ/kg).

A existência de óxidos de enxofre nos produtos de combustão em condições de queima ideal, calculados a partir de um modelo de equilíbrio químico adiabático, considerando que todo o enxofre contido no OPP (0,89% da massa) é convertido em SO₂, encontra-se abaixo dos limites impostos pela resolução N^o 456 da CONAMA para a combustão de óleos combustíveis, isto é, não existem restrições para seu uso relativo às emissões de óxido de enxofre. Porém, para ter resultados mais precisos é necessário realizar medidas das quantidades emitidas em um processo de combustão, sob certas condições de operação dos equipamentos usando como combustível óleo pirolítico de pneus, mas neste trabalho não foi possível realizar estas medidas pela indisponibilidade de um analisador de gases de SO₂.

As emissões de NO_x medidas na queima do óleo pirolítico utilizando uma câmara de combustão não isolada foi comparável com as emissões reportadas por Paz (2007) queimando óleo diesel, o qual favorece seu uso como combustível alternativo sem grandes riscos ambientais, causados pelas altas emissões deste poluente.

As altas medidas da concentração de CO são provavelmente devido à complexa composição do óleo pirolítico de pneus, como reportado na literatura, o qual é formado por

compostos alifáticos e aromáticos, apresentando grandes cadeias de átomos de carbono, os quais dificultam as reações químicas para obtenção da combustão completa dos mesmos.

A atomização do óleo pirolítico não apresentou problemas, sendo possível utilizar um atomizador comercial do tipo *pressure swirl* para realizar essa tarefa, obtendo um diâmetro médio de gota do spray gerado de 63,79 μm , o qual é um indicativo de boa atomização.

A formação de fuligem e resíduos sólidos e líquidos durante a combustão do óleo pirolítico apresentou-se como um grande problema, o qual ocasionou as interrupções dos testes experimentais devido ao entupimento da linha de exaustão, da sonda coletora de gases e dos filtros tanto do compressor como dos analisadores de gases, assim como do bico injetor, tendo havido a necessidade de este ser substituído, em alguns casos, durante ou depois dos testes. A grande quantidade de formação de fuligem e resíduos (líquidos e sólidos) na queima do óleo pirolítico de pneus estão atribuídas ao alto conteúdo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os quais são considerados como espécies precursoras de fuligem. A cor amarela da chama de óleo pirolítico de pneus evidenciou a presença significativa de fuligem.

A fuligem depositada e os resíduos da combustão é um aspecto negativo no uso do óleo pirolítico de pneus como combustível substituto, o qual levaria a interrupções na operação dos equipamentos usados para realizar desentupimentos e limpeza das linhas, o qual gera perdas de tempo e de produtividade. Além disso, afeta consideravelmente os equipamentos de troca de calor, diminuindo significativamente sua eficiência na transferência de calor.

Além dos inconvenientes ocorridos devido aos depósitos de fuligem e resíduos sobre as superfícies dos equipamentos, o uso de óleo pirolítico de pneus torna-se tecnicamente viável, não tendo sido necessário fazer modificações no sistema de queima, o qual opera com combustíveis convencionais como óleo diesel ou etanol.

Contudo, se torna necessário realizar estudos minuciosos para se encontrar formas para melhorar a eficiência da combustão, diminuindo-se a formação de material particulado, o qual é o principal inconveniente no uso do óleo pirolítico como combustível.

Do ponto de vista ambiental, o uso de óleo pirolítico de pneus como combustível se torna uma boa alternativa, pelo fato de promover e contribuir a eliminar e recuperar resíduos como os

pneus inservíveis, os quais são gerados em grandes quantidades ao redor do mundo e são destinados incorretamente a depósitos ou utilizados sem modificar sua composição química, sendo assim, que quando são empregados diretamente produzem grandes quantidades de poluentes como o dióxido de enxofre, o qual pode ser reduzido radicalmente ao se modificar sua composição química, aplicando uma tecnologia de reciclagem.

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

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

Assim, neste trabalho foi feita uma estimativa das possíveis emissões de poluentes em condições de equilíbrio químico, da queima de óleo pirolítico de pneus de baixo enxofre (obtido da literatura) e da mistura entre o óleo diesel e o óleo pirolítico usado nos testes experimentais. Os resultados foram positivos, demonstrando que, a composição química dos produtos da combustão do óleo diesel é muito próxima daqueles calculados para a combustão do óleo pirolítico, nas mesmas condições termodinâmicas. Relativo aos valores das frações molares dos produtos da combustão calculados para as misturas de óleo diesel e óleo pirolítico, a fração molar do dióxido de enxofre foi reduzida com a adição de óleo diesel.

Os resultados obtidos do modelo de equilíbrio químico adiabático aplicado para a simulação dos processos de combustão e não realizados experimentalmente neste trabalho, são uma motivação para trabalhos futuros com óleo pirolítico e as misturas entre este e o óleo diesel.

Por outro lado, os resultados experimentais obtidos com óleo pirolítico de pneus impulsionam a realização de pesquisa para o desenvolvimento de queimadores/câmaras de

combustão/tecnologias inovadoras para reduzir a formação de fuligem e resíduos durante sua queima, assim como, levanta a possibilidade de se projetar um queimador dual de óleo diesel e óleo pirolítico.

REFERÊNCIAS

ABDUL-RAOUF, M. E, et al. Thermochemical recycling of mixture of scrap tyres and waste lubricating oil into high caloric value products. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 6, p. 1304–1310, 2010.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689041000018X>.

Acesso em: fev. 2016.

ACEVEDO, B. & BARRIOCANAL C. Fuel-oils from co-pyrolysis of scrap tyres with coal and a bituminous waste. Influence of oven configuration. **Fuel**, v. 125, p. 155-163, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114001185>>.

Acesso em: fev. 2016.

ABIDIP. Associação Brasileira de Importadores e Distribuidores de Pneus.

Disponível em: <http://www.abidip.com.br/>.

Acesso em: fev. 2016.

AMBIENTE BRASIL. “**A tecnologia de Pirólise no contexto da Produção Moderna de Biocombustíveis: Uma visão perspectiva**, 2015. Brasil, Paraná. Artigos de Energia. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/a_tecnologia_de_pirólise_no_contexto_da_producao_moderna_de_biocombustivies%3A_uma_visao_perspectiva.html>.

Acesso em: fev.2016.

ANIP. Associação Nacional de Indústria de Pneus. **Numero de fabricas no Brasil 2014**, mar. 2015.

Disponível em: <<http://www.anip.com.br/arquivos/numero-fabricas-brasil.pdf>>.

Acesso em: fev. 2016.

ANIP. Associação Nacional de Indústria de Pneus.**Produção e vendas 2014**, mar. 2015.

Disponível em: <http://www.anip.com.br/arquivos/producao_vendas.pdf>.

Acesso em: fev. 2016.

ARAKI, T.; NIIKAWA, K. & HOSODA, H. Development of fluidized-bed pyrolysis of waste tires. **Conservation and Recycling**, v. 3, n. 2, p. 155–164, 1979.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0361365879900055>>.

Acesso em: fev. 2016.

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: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112004875>>. Acesso em: fev. 2016.

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 : <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890412001653>>.

Acesso em: fev. 2016.

BAUKAL, E. C. & SCHWARTZ, R. E. **The John Zink Combustion Handbook**. CRC Press, 2001. 689p.

BEER J. M. & CHIGIER, N. A. **Combustion Aerodynamics**. New York: Halsted Press Division John Wiley & Sons, 1972. 264p.

BIZZO, A. W. **Emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos totais em câmara de incineração – Efeito do número de rotação e composição do combustível**. 1997. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução N° 456, de 22 de Dezembro de 2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>.

Acesso em: fev. 2016.

BROWN, R. **Thermochemical processing of biomass**. [Iowa], John Wiley and Sons, 2011. 347p.

BUNGE, M. **Epistemología**. Barcelona: Siglo veintiuno editores, 1980. 252p.

CARVALHO J. A. & LACAVALA .P. T. **Emissões em processos de combustão**. Sao Paulo: Editora UNESP, 2003. 135p.

CARVALHO, J. A. & MCQUAY, M. Q. **Princípios de Combustão Aplicada**. Florianópolis: Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 178p.

CHIGIER, N. **Energy, Combustion and Environment**, McGraw-Hill, 1981.

COLLINS, K. J., et al. Environmental impact assessment of a scrap tyre artificial reef. **ICES Journal of Marine Science**, v. 59, p. 243–249, 2002.

Disponível em: <<http://icesjms.oxfordjournals.org/content/59/supplement/S243>>.

Acesso em: fev. 2016.

CONTRERAS, G. R. 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, 2015.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115006262>>.

Acesso em: fev. 2016.

CORONADO. J. R. CHRISTIAN. Projeto CNPq proc. Número442050/2014-3, “Estudo da Atomização e Caracterização de Injetores Utilizando Óleo Pirolítico de Pneus usados e em Misturas com Diesel Convencional e/ou Biodiesel de Óleo de Soja”, 2015 -2017, Itajubá, MG, Brasil

COUTO, H.S.; MUNIZ, W.F. & BASTOS N. D. Geometrical parameters for flows across axial swirlers. In: Asian Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, 3., 1995, Hong Kong – Japan. **Proceedings...** Hong Kong: Polytechnic, 1995. p. 255-260.

DAI, X., et al, Y. Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. **Energy**, v. 26, n. 4, p. 385–399, 2001.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544201000032>>.

Acesso em: fev. 2016.

DEAN, A. & BOZZELLI, J. **Combustion chemistry of Nitrogen**. In: GARDINER, W. C., JR. **Gas-phase Combustion Chemistry**. New York: Springer, 2000. cap. 2, p. 125-341.

DI NATALE, F. & CAROTENUTO, C. Particulate matter in marine diesel engines exhausts: Emissions and control strategies. **Transportation Research**, part D, p. 166-191, 2015.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1361920915001169>>.

Acesso em: fev. 2016.

DOGAN O.; BAHATTIN, Ç. & 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 : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111008027>>.

Acesso em: fev. 2016.

DOODS J., et al. Scrap tires: A resource and technology evaluation of tire pyrolysis and other selected alternate technologies. Idaho. **U.S. Department of energy**, 1985. 102p.

EPA. Environmental Protection Agency. **Alternative Control Techniques Document NO_x emissions from process heaters**. North Carolina, 1993.

Disponível em:<<http://www3.epa.gov/>>. Acesso em: fev. 2016

ETRMA. **Statistics edition 2014**. 2015.

Disponível em: <[http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/20150408---statistics-booklet-2014-final-\(modified\).pdf](http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/20150408---statistics-booklet-2014-final-(modified).pdf)>. Acesso em: fev. 2016.

FERREIRA, D. S. **Queimadores Pulsantes para Baixas Emissões de Poluentes**. 2001. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, 2001.

FLETCHER, R. A. & WILSON, H. T. The role of pyrolysis in the disposal of waste tyres. **Resource Recovery and Conservation**, v. 5, n. 4, p. 333–342, 1981.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304396781900159>>.

Acesso em: fev. 2016.

FRIGO, S., et al. Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine. **Fuel**, v. 116, p. 399–408, 2014.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113007722>>.

Acesso em: fev. 2016.

GLASSMAN, I. & YETTER, R. A. **Combustion**. 4 ed. San Diego: Academic Press, 2008. 773p.

GORDON, S. & MCBRIDE, B. J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications .Ohio. **National Aeronautics and Space Administration**, 1994. 58p.

ILKILIÇ, C. & AYDIN, H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1129–1135, 2011.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011000270>>.
Acesso em: fev. 2016.

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: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890415001089>>.
Acesso em: fev. 2016

JANUSZEWICS, K.; KLEIN M. & KLUGMANN-RADZIEMSKA, E. Gaseous products from scrap tires pyrolysis. **Ecological Chemistry and Engineering**, v. 19, n. 3, p. 451-460, 2012.
Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/eces.2012.19.issue-3/v10216-011-0035-6/v10216-011-0035-6.xml>>. Acesso em: fev. 2016

JARUNGTHAMMACHOTE, S. & DUTTA, A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 6, p. 1345-1356, 2008.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689040800023X>>.
Acesso em: fev. 2016.

KARATAS, H.; OLGUN, H. & AKGUN, F. Experimental results of gasification of waste tire with air&CO₂, air&steam and steam in a bubbling fluidized bed gasifier. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 166–174, 2012.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382012001415>>.
Acesso em: fev. 2016.

KAYADELEN, H. K.; UST, Y. Prediction of equilibrium products and thermodynamic properties in H₂O injected combustion for C_αH_βO_γN_δ type fuels. **Fuel**, v. 113, p. 389-401, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113005140>>.

Acesso em: fev. 2016

KUO, K. K. **Principles of combustion**. New York: John Wiley & Sons, 1986. 810p.

LACAVA, P. T. **Investigação experimental do enriquecimento do ar na incineração de resíduos aquosos**. 2000. 268 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2000.

LAGARINHOS, C. A F.; TENÓRIO, J. A S. & ESPINOSA, D. C. R. A evolução da logística reversa dos pneus no Brasil após a aprovação da resolução CONAMA N 416/09. **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 12. , 2013. São Paulo-Brasil. p. 1–6.

LAGARINHOS, C. A. F. & TENÓRIO, J. A. S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 106–118, 2008. Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/S0104-14282008000200007>>.

Acesso em: fev. 2016.

LAWN C.J.; GODRIDGE, A.M., Matching the Combustion Equipment to the Boiler. In LAWN, C.J. (Ed.). **Principles of Combustion Engineering for Boilers**, Academic Press, 1987. cap 1. p. 1-60.

LEE JONG-MIN, et al. Pyrolysis of waste tires with partial oxidation in a fluidized-bed reactor. **Energy**, v. 20, n. 10, p. 969–976, 1995.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036054429500049M>>.

Acesso em: fev. 2016.

LEFEVBRE, H. A. **Atomization and Sprays**. USA: Taylor & Francis, 1989. 415p

LI, S.-Q., et al. Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 17, p. 5133–5145, 2004. Disponível em: <<http://doi.org/10.1021/ie030115m>>. Acesso em: fev. 2016.

MAFRA, M. R. **Estudo da influência do número de rotação na formação de NO_x em uma câmara de formação cilíndrica**. 2000. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos, Campinas. 2007.

MARTÍNEZ, J. D., et al. Waste tyre pyrolysis - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 179–213, 2013.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113001408>>.

Acesso em: fev. 2016.

MARTÍNEZ, J. D., et al. Performance and emissions of an automotive diesel engine using a tire pyrolysis liquid blend. **Fuel**, v. 115, p. 490–499, 2014.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113006509>>.

Acesso em: fev. 2016.

MASTANDREA, C. et al. Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. **Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana**, v. 39, n.1, p. 27-36, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S032529572005000100006&script=sci_arttext>. Acesso em: fev. 2016

McBride, B. J.; Zehe, M. J. & Gordon, S. NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species. Ohio. **National Aeronautics and Space Administration**, 2002.

Disponível em: <<http://hdl.handle.net/2060/20020085330>>. Acesso em: fev. 2016.

MENDIBURU, A. Z., et al. Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models. **Energy**, v. 71, p. 624–637, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544214005593>>.

Acesso em: fev. 2016.

MENDIBURU, A. Z. **Simulação da produção e combustão de gás de síntese oriundo de gaseificadores de leito fixo**. 2012. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica -

Energia) - Faculdade de Engenharia do Campo de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

MIRANDA, M.; PINTO, F.; GULYURTLU, I. & CABRITA, I. Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study. **Fuel**, v. 103, p. 542–552, 2013.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112005443>>.

Acesso em: fev 2016.

MOTTA, F. G. A cadeia de destinação dos pneus inservíveis: o papel da regulação e do desenvolvimento tecnológico. **Ambiente & Sociedade**, v. 11, n. 1, p. 167–184, 2008.

Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/S1414-753X2008000100012>>.

Acesso em: fev. 2016.

MUNIZ, W. F. **Estudo de um retentor de chama do tipo vortical/axial com pás de ângulo variável**. 1993. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência Espacial e Combustão) – Instituto de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 1993.

MURUGAN, S., RAMASWAMY, M. C. & NAGARAJAN, G. The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines. **Waste Management**, v. 28, n. 12, p. 2743–2749, 2008.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X08001128>>.

Acesso em: fev. 2016.

MURUGAM S.; RAMASWAMY, M. C. & NAGARAJAN G. Assesment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 67-74, 2009.

Dísponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382008001999>>.

Acesso em: fev. 2016.

NAKAJIMA, N. ;MATSUYUKI, M. Utilization of waste tires as fuel for cement production. **Conservation and Recycling**, v. 4, n. 3, p. 145-151, 1981.

NÉRON, A.; LANTAGNE, G.; MARCOS, B. Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy. **Chemical Engineering Science**, v. 82, p. 260-271, 2012.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250912004794>>.

Acesso em: fev. 2016.

ODA, S. & FERNANDES, J. L. Borracha de pneus como modificador de cimentos asfálticos para uso em obras de pavimentação. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, p. 1589–1599, 2001.

OTT, B.; GOATES, B. J. **Chemical thermodynamics: Principles and Applications**. Academic Press, 2000. 664p.

PAZ, P. E. **Substituição do Diesel usado nos queimadores industriais por álcool combustível**. 2007. 207 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Energia) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

PURCELL, A. H. Tire recycling: Research trends and needs. **Conservation & Recycling**, v. 2, n. 2, p. 137–143, 1978.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036136587890053X>>.

Acesso em: fev. 2016.

RAMARAD, S., et al. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 100–140, 2015.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964251500033X>>.

Acesso em: jul. 2015.

RAKOPOULOS, C. D. et al. A Fast Algorithm for Calculating the Composition of Diesel Combustion Products Using 11 Species Chemical-Equilibrium Scheme. **Advances in Engineering Software**, v. 19, p. 109119, 1994.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0965997894900647>>.

Acesso em: fev. 2016.

RAO, S. S. **Engineering Optimization: Theory and Practice**. 3 ed. New York: John Wiley and Sons, 1996. 875p.

RASHIDI, M. Calculation of equilibrium composition in combustion products. **Applied Thermal Engineering**, v. 18, n. 3-4, p. 103-109, 1998.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431197875333>>.

Acesso em: fev. 2016.

RECICLANIP. **Entidades Internacionais**, 2016.

Disponível em: <http://www.reciclanip.org.br/v3/entidades-internacionais>.

Acesso em: fev. 2016

ROCHA, A. M. A. **Análise Experimental em Chamas Difusivas Pulsadas a Gás Natural**. 2002. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2002.

ROCHA, A. M. A. **Estudo experimental de chamas difusivas livres turbulentas de gás natural submetidas a oscilações acústicas**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

RODRIGUEZ I. M., et al. Pyrolysis of scrapre tyres. **Fuel processing technology**, v. 72, p. 9-22, 2001.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382001001746#>>.

Acesso em: fev. 2016.

ROMBALDO, C. F. S. Síntese de Carvão Ativado e Óleo Combustível a Partir da Borracha de Pneu Usado. 2008. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

RONCEROS R., G. A. **Estudo experimental da influência da zona de recirculação na combustão de gás natural**. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

SAMOLADA, M. C., & ZABANIOTOU, A. A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 411–420, 2014.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13005333>>.

Acesso em: fev. 2016.

SHABBAR, S.; JANAJREH, I. Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 755-763, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890412001501>>. Acesso em: fev. 2016.

SHARMA, A. & MURUGAN, S. Investigation on the behaviour of a DI diesel engine fueled with Jatropa Methyl Ester (JME) and Tyre Pyrolysis Oil (TPO) blends. **Fuel**, v. 108, p. 699–708, 2013.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112010666>>.

Acesso em: fev 2016.

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.

TURNIS, S. R. **Introdução à Combustão: Conceitos e aplicações**. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. 404p.

UCAR, S.; KARAGOZ, S.; OZKAN, A. R., & YANIK, J. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. **Fuel**, v. 84, n. 14-15, p. 1884–1892, 2005.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236105001316>>.

Acesso em: fev. 2016.

USEPA. **Scrap Tires: Handbook on Recycling Applications and Management for the U.S. and Mexico**. 2010.

Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/conservation/materials/tires/scrap_tire_handbk_english_ver.pdf>. Acesso em: fev. 2016.

WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of waste tyres: A review. **Waste Management**, v. 33, n. 8, p. 1714–1728, 2013.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13002122>>.

Acesso em: fev. 2016.

WILLIAMS, P. T.; BOTTRILL, R. P. & CUNLIFFE, A. M. Combustion of Tyre Pyrolysis Oil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, v. 4, p. 291–301, 1998.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095758209870761X>>.

Acesso em: fev. 2016.

WILLIAMS, A. Fundamentals Oil Combustion. **Prog. Energy Combustion, Sci**, v. 2, p. 167 - 179, 1976.

Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008024780950012>>

Acesso em: fev. 2016.

WILLIAMS, P. T. Pyrolysis Waste Tyres: A review. **Waste Manegement**, v. 33, p. 1714-1728, 2013.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13002122>>.

Acesso em: fev. 2016.

WBCSD. **Managing End-of-Life Tires: Full report**, 2008.

Disponível em: <<http://www.wbcd.org/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=57&NoSearchContextKey=true>>. Acesso em: fev. 2016.

WISSMILLER, D. **Pyrolysis oil combustion characteristics and exhaust emissions in a swirl-stabilized flame**. 2009. 204 p. Dissertation (Doctor of philosophy) – Iowa State University, Iowa. 2009.

YANG, G. C. C. Recycling of discarded tires in Taiwan. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 9, n. 3, p. 191–199, 1993.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092134499390003X>>.

Acesso em: fev. 2016.

ZELESNIK, F. J.; GORDON, S. Calculation of complex chemical equilibria. **National Aeronautics and Space Administration**. 84 p, 1967.

ZHANG, X., WANG; T., MA, L. & CHANG, J. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2301–2310, 2008.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X07003844>>.

Acesso em: fev. 2016.

APÊNDICE I

I.1 EQUAÇÕES EMPÍRICAS PARA O AJUSTE DE FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

O cálculo das funções termodinâmicas das espécies químicas envolvidas no modelo de equilíbrio descrito empregou os coeficientes Glenn NASA, o qual possui informação de 2000 espécies químicas (sólidas, líquidas e gasosas) para temperaturas na faixa de 200 a 20000K (McBRIDE, 2002). Todas as espécies químicas encontram-se em seus estados padrão, na temperatura especificada. A partir dos coeficientes Glenn NASA, uma equação empírica de ajuste de sete termos é empregada para obter o valor do calor específico a pressão constante no estado padrão, na temperatura especificada $c_p^0(T)$ das espécies químicas.

$$\frac{c_p^0(T)}{R} = c_1 T^{-2} + c_2 T^{-1} + c_3 + c_4 T + c_5 T^2 + c_6 T^3 + c_7 T^4 \quad (\text{I.1})$$

A entalpia, entropia e energia livre de Gibbs são calculadas da integração da equação (3) respeito a T, assim são obtidas as equações (4) - (6).

$$\frac{\bar{h}^0(T)}{RT} = -c_1 T^{-2} + c_2 \frac{\ln T}{T} + c_3 + \frac{c_4}{2} T + \frac{c_5}{3} T^2 + \frac{c_6}{4} T^3 + \frac{c_7}{5} T^4 + d_1 T^{-1} \quad (\text{I.2})$$

$$\frac{\bar{s}^0(T)}{R} = -\frac{c_1}{2} T^{-2} - c_2 T^{-1} + c_3 \ln T + c_4 T + \frac{c_5}{2} T^2 + \frac{c_6}{3} T^3 + \frac{c_7}{4} T^4 + d_2 \quad (\text{I.3})$$

$$\frac{\bar{g}^0(T)}{RT} = -\frac{c_1}{2} T^{-2} + c_2 T^{-1} \ln(eT) - c_3 \ln\left(\frac{T}{e}\right) - \frac{c_4}{2} T - \frac{c_5}{6} T^2 - \frac{c_6}{12} T^3 - \frac{c_7}{20} T^4 + d_1 T^{-1} - d_2 \quad (\text{I.4})$$

Sendo d_1 e d_2 constantes de integração.

Alguns dos coeficientes Glenn-NASA das principais espécies químicas presentes nos produtos da combustão são apresentados na Tabela I.1

Tabela I.1 Coeficientes Glenn NASA de algunas especies químicas

Especies químicas	H2	CO	CO2	CH4	N2	H2O	O2	O	NO
c1i	4,08E+04	1,49E+04	4,94E+04	-1,77E+05	2,21E+04	-3,95E+04	-3,43E+04	-7,95E+03	-1,14E+04
c2i	-8,01E+02	-2,92E+02	-6,26E+02	2,79E+03	-3,82E+02	5,76E+02	4,85E+02	1,61E+02	1,54E+02
c3i	8,21E+00	5,72E+00	5,30E+00	-1,20E+01	6,08E+00	9,32E-01	1,12E+00	1,97E+00	3,43E+00
c4i	-1,27E-02	-8,18E-03	2,50E-03	3,92E-02	-8,53E-03	7,22E-03	4,29E-03	1,01E-03	-2,67E-03
c5i	1,75E-05	1,46E-05	-2,13E-07	-3,62E-05	1,38E-05	-7,34E-06	-6,84E-07	-1,11E-06	8,48E-06
c6i	-1,20E-08	-1,09E-08	-7,69E-10	2,03E-08	-9,63E-09	4,96E-09	-2,02E-09	6,52E-10	-7,69E-09
c7i	3,37E-12	3,03E-12	2,85E-13	-4,98E-12	2,52E-12	-1,34E-12	1,04E-12	-1,58E-13	2,39E-12
d1i	2,68E+03	-1,30E+04	-4,53E+04	-2,33E+04	7,11E+02	-3,30E+04	-3,39E+03	2,84E+04	9,10E+03
d2i	-3,04E+01	-7,86E+00	-7,05E+00	8,90E+01	-1,08E+01	1,72E+01	1,85E+01	8,40E+00	6,73E+00
RANGO DE TEMPERATURAS: 200 - 1000 K									
c1i	5,61E+05	4,62E+05	1,18E+05	3,73E+06	5,88E+05	1,03E+06	-1,04E+06	2,62E+05	2,24E+05
c2i	-8,37E+02	-1,94E+03	-1,79E+03	-1,38E+04	-2,24E+03	-2,41E+03	2,34E+03	-7,30E+02	-1,29E+03
c3i	2,98E+00	5,92E+00	8,29E+00	2,05E+01	6,07E+00	4,65E+00	1,82E+00	3,32E+00	5,43E+00
c4i	1,25E-03	-5,66E-04	-9,22E-05	-1,96E-03	-6,14E-04	2,29E-03	1,27E-03	-4,28E-04	-3,66E-04
c5i	-3,74E-07	1,40E-07	4,86E-09	4,73E-07	1,49E-07	-6,84E-07	-2,19E-07	1,04E-07	9,88E-08
c6i	5,94E-11	-1,79E-11	-1,89E-12	-3,73E-11	-1,92E-11	9,43E-11	2,05E-11	-9,44E-12	-1,42E-11
c7i	-3,61E-15	9,62E-16	6,33E-16	1,62E-15	1,06E-15	-4,82E-15	-8,19E-16	2,73E-16	9,38E-16
d1i	5,34E+03	-2,47E+03	-3,91E+04	7,53E+04	1,28E+04	-1,38E+04	-1,69E+04	3,39E+04	1,75E+04
d2i	-2,20E+00	-1,39E+01	-2,65E+01	-1,22E+02	-1,59E+01	-7,98E+00	1,74E+01	-6,68E-01	-8,50E+00
RANGO DE TEMPERATURAS: 1000 - 6000 K									

I.2 SISTEMA DE EQUAÇÕES OBTIDO NO MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Para o modelo de equilíbrio químico foi considerado um sistema termodinâmico formado por 12 espécies químicas: CO₂, CO, H₂O, H₂, H, OH, O, O₂, NO, N₂, N e SO₂.

O princípio de conservação da massa aplicado aos elementos das espécies químicas que formam o sistema representado pelos produtos da reação (6.7), gera 5 equações.

- Carbono (C)

$$n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} - x_{\text{C}} = 0 \quad (\text{I.5})$$

- Hidrogênio (H)

$$2n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}} + n_{\text{OH}} - x_{\text{H}} = 0 \quad (\text{I.6})$$

- Oxigênio (O)

$$2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{OH}} + 2n_{\text{O}_2} + n_{\text{O}} + n_{\text{NO}} + 2n_{\text{SO}_2} - 2n_{\text{O}_2\text{-cb}} - x_{\text{O}} = 0 \quad (\text{I.7})$$

- Nitrogênio (N)

$$2n_{\text{N}_2} + n_{\text{NO}} + n_{\text{N}} - x_{\text{N}} - 2\gamma n_{\text{O}_2\text{-cb}} = 0 \quad (\text{I.8})$$

- Enxofre (S)

$$n_{\text{SO}_2} - x_{\text{S}} = 0 \quad (\text{I.9})$$

Sendo adicionado uma sexta equação por conveniência.

$$n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}} + n_{\text{OH}} + n_{\text{O}} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{NO}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{N}} + n_{\text{SO}_2} - n_{\text{T}} = 0 \quad (\text{I.10})$$

A aplicação da equação (5.8a) descrita no capítulo 5 gera 12 equações adicionais associadas as espécies químicas presentes nos produtos da combustão.

- Dióxido de carbono:

$$\frac{\bar{g}_{\text{CO}_2}}{RT} - \lambda_{\text{C}} - 2\lambda_{\text{O}} = 0 \quad (\text{I.11})$$

- Monóxido de carbono

$$\frac{\bar{g}_{\text{CO}}}{RT} - \lambda_{\text{C}} - \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (\text{I.12})$$

- Água

$$\frac{\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} - 2\lambda_{\text{H}} - \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (\text{I.13})$$

- Hidrogênio gasoso

$$\frac{\bar{g}_{\text{H}_2}}{RT} - 2\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (\text{I.14})$$

- Hidrogênio monoatômico

$$\frac{\bar{g}_{\text{H}}}{RT} - \lambda_{\text{H}} = 0 \quad (\text{I.15})$$

- Hidroxila

$$\frac{\bar{g}_{\text{OH}}}{RT} - \lambda_{\text{H}} - \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (\text{I.16})$$

- Oxigênio monoatômico

$$\frac{\bar{g}_{\text{O}}}{RT} - \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (\text{I.17})$$

- Oxigênio gasoso

$$\frac{\bar{g}_{\text{O}_2}}{RT} - 2\lambda_{\text{O}} = 0 \quad (\text{I.18})$$

- Monóxido de nitrogênio

$$\frac{\bar{g}_{\text{NO}}}{RT} - \lambda_{\text{N}} - \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (\text{I.19})$$

- Nitrogênio gasoso

$$\frac{\bar{g}_{\text{N}_2}}{RT} - 2\lambda_{\text{N}} = 0 \quad (\text{I.20})$$

- Nitrogênio monoatômico

$$\frac{\bar{g}_N}{RT} - \lambda_N = 0 \quad (\text{I.21})$$

- Dióxido de enxofre

$$\frac{\bar{g}_{SO_2}}{RT} - \lambda_S - 2\lambda_O = 0 \quad (\text{I.22})$$

Com as equações de ajuste especificadas anteriormente é expresso a energia livre de Gibbs em termos da temperatura. O processo de combustão foi simulado em condições de pressão constante (100 kPa), além disso, foi considerado um processo adiabático sem intercambio de trabalho com os redores e com a variação da energia cinética e potencial desprezáveis. Para essas condições a temperatura dos produtos é igual a temperatura da chama adiabática para um processo a pressão constante. A temperatura de chama adiabática é uma variável adicional, pelo qual é preciso uma equação adicional, sendo dada esta pela primeira lei da termodinâmica.

$$H_{\text{reactantes}} = H_{\text{produtos}} \quad (\text{I.23})$$

$$H_{\text{reactantes}} = n_{\text{comb}} \cdot (\bar{h}_{Tc}^0)_{\text{comb}} + n_{\text{ar}} \cdot (\bar{h}_{Ta}^0)_{\text{ar}} = H_{\text{comb}} + H_{\text{ar}} \quad (\text{I.24})$$

$$H_{\text{produtos}} =$$

$$n_{CO_2} \cdot (\bar{h}_T^0)_{CO_2} + n_{CO} \cdot (\bar{h}_T^0)_{CO} + n_{H_2O} \cdot (\bar{h}_T^0)_{H_2O} + n_{H_2} \cdot (\bar{h}_T^0)_{H_2} + n_H \cdot (\bar{h}_T^0)_H + n_{OH} \cdot (\bar{h}_T^0)_{OH} +$$

$$n_O \cdot (\bar{h}_T^0)_O + n_{O_2} \cdot (\bar{h}_T^0)_{O_2} + n_{NO} \cdot (\bar{h}_T^0)_{NO} + n_{N_2} \cdot (\bar{h}_T^0)_{N_2} + n_N \cdot (\bar{h}_T^0)_N + n_{SO_2} \cdot (\bar{h}_T^0)_{SO_2} \quad (\text{I.25})$$

Sendo as entalpias absolutas expressas em função da temperatura, utilizando as equações de ajuste e os coeficientes Glenn NASA.

As incógnitas do problema são as seguintes:

- $n_{CO_2}, n_{CO}, n_{H_2O}, n_{H_2}, n_H, n_{OH}, n_O, n_{O_2}, n_{NO}, n_{N_2}, n_N, n_{SO_2}, n_T, \lambda_C, \lambda_H, \lambda_O, \lambda_N, \lambda_S$ e T_{ad}

E as equações necessárias para solucionar o problema são as equações (I.5) a (I.23), isto é 19 equações correspondentes às 19 incógnitas mencionadas acima.

I.3 CÁLCULO DA ENERGIA PERDIDA E LIBERADA NA COMBUSTÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO DE PNEUS

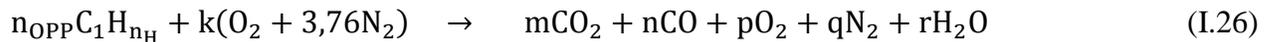
Para o cálculo da energia perdida na câmara de combustão é preciso realizar um cálculo preliminar da composição dos produtos da combustão e da fórmula média do combustível. Um exemplo de cálculo é apresentado para os dados das frações molares obtidos para o ângulo de pá do *swirler* de 50 graus sexagesimais..

Tabela I.2 – Frações molares em base seca dos produtos da combustão do OPP fornecidos pelo analisador de gases, para o ângulo de pá do *swirler* de 70 graus sexagesimais.

Teste	O ₂ (%vol.)	CO ₂ (%vol.)	CO (%vol.)	Temperatura (°C)
1	6,64	10,24	0,68	475
2	8,02	9,44	0,43	491
3	11,19	7,11	0,28	427
4	11,87	6,56	0,24	434

Fonte: Aatoria própria.

Dos dados fornecidos pela Tabela I.2 é considerada uma fórmula média do óleo pirolítico composta unicamente por carbono e hidrogênio seguindo o método descrito por Carvalho e McQuay (2007), para isto considera-se a seguinte reação global de combustão.



Da escolha arbitrária do teste 2 para o exemplo de cálculo, a fração molar de N₂ é calculada por diferença a partir dos valores das frações molares de O₂, CO e CO₂, tendo em conta que as únicas espécies químicas analisadas são O₂, N₂, CO e CO₂ (base seca), sendo desprezível a fração molar do NO_x medido pelos analisadores, por ter um valor muito pequeno em comparação com as outras espécies químicas medidas. Do valor da fração molar de N₂ calculado, 82,11 %, os coeficientes estequiométricos da reação global de combustão (I.26) são determinados por considerar 100 mols nos produtos da combustão em base seca (sem água). Assim, tem-se

$m=9,44$; $n=0,43$; $p=8,02$ e $q=82,11$. O coeficiente estequiométrico k é calculado a partir de um balanço de massa da espécie química N_2 , resultando $k=21,84$. O fechamento do balanço de massa para os átomos de oxigênio determina o número de mols de água envolvidos na reação (I.26), $r=8,33$. Posteriormente o número de mol do combustível (n_{OPP}) resulta igual a 9,87 e número de mol do átomo de hidrogênio no combustível (n_H) igual a 1,69, assim uma fórmula média do combustível equivalente a $CH_{1,69}$ é obtida. Ao repetir os cálculos descritos acima para os outros testes são obtidos os resultados a seguir, apresentados na Tabela I.3.

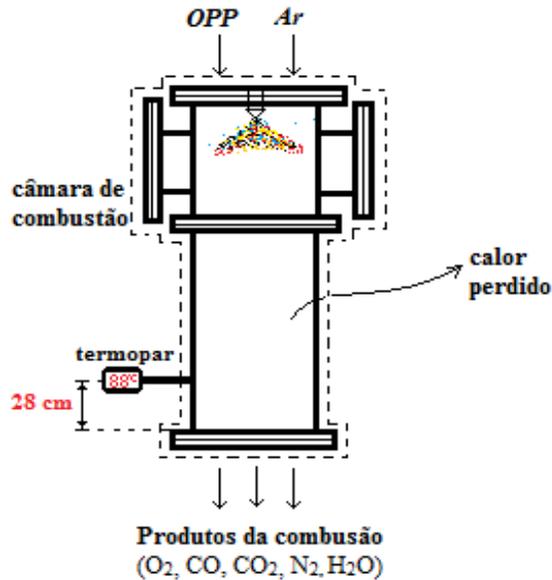
Tabela I.3 - Fórmula média obtida do OPP a partir das medições realizadas nos testes experimentais para o ângulo de pá do *swirl* de 70° .

Teste	r	n_{OPP}	n_H	CH_{n_H}
1	9,40	10,92	1,72	$CH_{1,72}$
2	8,32	9,87	1,69	$CH_{1,69}$
3	6,42	7,39	1,74	$CH_{1,74}$
4	6,14	6,80	1,80	$CH_{1,80}$

Da Tabela I.3, uma fórmula média para os 4 testes igual a $CH_{1,74}$ é considerada para o OPP. A entalpia de formação do OPP pode ser estimada a partir da definição do poder calorífico e a fórmula média obtida. O valor aproximado da entalpia de formação calculado foi de $-64,36$ kJ/mol.

A energia perdida na câmara de combustão através da troca de calor com as vizinhanças pode ser estimada aplicando a primeira lei da termodinâmica para um sistema aberto. Para os cálculos requeridos a câmara de combustão é idealizada como um sistema aberto, como é ilustrado na Figura I.1.

Figura I.1 – Câmara de combustão idealizada.



Fonte: Autoria própria.

A temperatura de entrada do combustível e do ar foi considerada a 25 °C e à pressão no estado padrão, 100 kPa. Os produtos da combustão por ser medida por uma sonda coletora de gases localizada próxima do flange (25 mm) do segundo módulo da câmara de combustão, a temperatura foi considerada como igual à temperatura de exaustão medida pelo termopar situado a 28 cm do mesmo flange.

A primeira lei da termodinâmica aplicada ao sistema idealizado na Figura I.1, considerando a variação da energia cinética e potencial desprezíveis, e sem troca de nenhum tipo de trabalho, com exceção do trabalho associado ao fluxo já considerado na entalpia, é expressa pela equação (I.27).

$$H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} = Q_{\text{perdido}} \quad (\text{I.27})$$

A entalpia dos produtos é calculada pela soma das entalpias absolutas das espécies químicas presentes, no estado termodinâmico sinalado (estado padrão à temperatura de exaustão) e a entalpia dos reagentes como a soma das entalpias absolutas do combustível e do ar (estado padrão e temperatura ambiente, 25 °C).

Da Tabela I.2 e os estados termodinâmicos dos reagentes junto com os produtos da reação (I.26), os valores numéricos da entalpia dos mesmos são calculados da equação (I.28) e (I.29).

$$H_{\text{reag}}^{\circ} = n_{\text{OPP}} [\Delta \bar{h}_{f,298,15 \text{ K}}^{\circ} + (\bar{h}_T^{\circ} - \bar{h}_{298,15 \text{ K}}^{\circ})]_{\text{OPP}} + n_{\text{ar}} [\Delta \bar{h}_{f,298,15 \text{ K}}^{\circ} + (\bar{h}_T^{\circ} - \bar{h}_{298,15 \text{ K}}^{\circ})]_{\text{ar}} \quad (\text{I.28})$$

$$H_{\text{prod}}^{\circ} = n_i [\Delta \bar{h}_{f,298,15 \text{ K}}^{\circ} + (\bar{h}_T^{\circ} - \bar{h}_{298,15 \text{ K}}^{\circ})]_i \quad (\text{I.29})$$

Sendo

n_{OPP} : número de mols do óleo pirolítico de pneus.

n_{ar} : número de mols do ar.

$\Delta \bar{h}_{f,298,15 \text{ K}}^{\circ}$: entalpia de formação no estado padrão a 298,15 K.

$(\bar{h}_T^{\circ} - \bar{h}_{298,15 \text{ K}}^{\circ})$: variação da entalpia sensível.

i : O₂, CO₂, CO, N₂ e H₂O.

A variação da entalpia sensível para a temperatura de 298,15 K resulta igual a zero. Logo, o valor da entalpia dos reagentes no estado padrão e a 298,15 K é igual à entalpia de formação do óleo pirolítico vezes o número de mols do combustível, dado que o valor da entalpia do ar é zero, por se encontrar em seu estado padrão a 25 °C. Assim, para o teste 2 é obtido:

$$H_{\text{reagentes}}^{\circ} = 9,87 \text{ mol OPP} \times \left(-64,36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol OPP}} \right) = -635,23 \text{ kJ}$$

A entalpia dos produtos no estado padrão à temperatura de 491 °C para o teste 2 é calculado a partir do uso dos coeficientes Glenn NASA, os quais correspondem a uma equação empírica de ajuste de 7 termos e 2 constantes de integração para o cálculo da entalpia absoluta no estado padrão e temperatura especificada, obtida a partir das equações de ajuste para os calores específico (McBRIDE, 2002).

$$H_{\text{produtos}}^{\circ} = 9,44(-372,53) + 0,43(-96,50) + 8,02(14,63) + 82,11(13,92) + 8,33(-225,2)$$

$$H_{\text{produtos}}^{\circ} = -4173,79 \text{ kJ}$$

A energia perdida por unidade de mol de OPP consumida no processo de combustão é calculado como é apresentado na equação (I.30).

$$Q'_{\text{perdido}} = \frac{Q_{\text{perdido}}}{n_{\text{OPP}}} \quad (\text{I.30})$$

Sendo

$$Q'_{\text{perdido}} = \frac{-4173,79 - (-635,23)}{9,87} = -358,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol OPP}}$$

Para expressar Q'_{perdido} em unidades de potencia na queima de 1,39 kg/h de óleo pirolítico (utilizado nos testes) é necessário empregar a massa molecular do OPP, a qual foi calculada a partir da fórmula média do combustível, obtendo um valor de 13,74 g/mol.

$$Q'_{\text{perdido}} = -358,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol OPP}} \cdot \frac{1 \text{ mol OPP}}{13,74 \text{ g}} \cdot \frac{1,39 \text{ kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -10,06 \text{ kW}$$

O sinal negativo é um indicativo da perda de energia por unidade de tempo na câmara de combustão. O cálculo do calor perdido para os outros testes foram calculados seguindo o mesmo esquema de cálculo.

O calor liberado é calculado de forma similar ao apresentado para o calor perdido, com a consideração que a temperatura dos produtos da combustão saem da câmara de combustão com a mesma temperatura que ingressaram os reagentes, ou seja, na temperatura ambiente (25 °C, aproximadamente). Para o teste 2 o calor liberado é calculado aplicando a equação (I.31).

$$Q_{\text{liberado}} = H_{\text{produtos}}^0(T_{\text{amb}}) - H_{\text{reagentes}}^0(T_{\text{amb}}) \quad (\text{I.31})$$

Sendo:

$$H_p(25 \text{ °C}) = 9,44(-393,51) + 0,43(-110,54) + 8,33(-241,826) = -5776,68 \text{ kJ}$$

O calor liberado relativo a 1 mol de OPP é obtido por analogia da equação (I.30)

$$Q'_{\text{liberado}} = \frac{-5776,68 - (-635,23)}{9,87} = -520,92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol OPP}}$$

Para expressar Q'_{liberado} em unidades de potencia, na queima de 1,39 kg/h de óleo pirolítico (utilizado nos testes) é necessário empregar a massa molecular do OPP, a qual foi calculada a partir da fórmula média do combustível, obtendo um valor de 13,74 g/mol.

$$Q'_{\text{liberado}} = -520,92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol OPP}} \cdot \frac{1 \text{ mol OPP}}{13,74 \text{ g}} \cdot \frac{1,39 \text{ kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -14,63 \text{ kW}$$

APÊNDICE II

Neste anexo são apresentados os dados experimentais registrados durante a queima do óleo pirolítico de pneus e alguns resultados dos cálculos obtidos a partir do modelo de equilíbrio químico desenvolvido.

II. 1 MEDIDAS CORRESPONDENTES AO ÂNGULO DE PÁ DO *SWIRLER* DE 70°

Tabela II.1 Medidas da temperatura de exaustão, emissões de CO, CO₂, NO_x e O₂ e número de *swirl* para o ângulo de 70°

Temperatura de exaustão	70 graus					[O ₂]corr. 15%			N. de Swirl
	Excesso de ar	CO (%)	CO ₂ (%)	NO _x [ppm]	O ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	NO _x (%)	
748,15	1,403031619	0,6849401	10,23900055	57,9965007	6,641297847	0,28621254	4,278520624	24,2347115	5,04434679
764,15	1,555678789	0,42543453	9,4433018	70,3788737	8,020113983	0,19665868	4,365200952	32,5328929	5,35213307
700,15	2,042030634	0,27741087	7,114826391	73,4922724	11,1885077	0,16964445	4,35091391	44,9425654	5,88433308
707,15	2,189364192	0,24461698	6,559269741	76,7411941	11,87442398	0,16083389	4,312672249	50,4567781	6,32022564

Tabela II.2 Frações molares do CO₂ e CO corrigidas e porcentagem do carbono do OPP não convertido em CO e CO₂, para o ângulo de pá de 70°.

70 graus		Equação de regressão linear	
CO _{2,corr} (%)	O _{2,corr} (%)	CO _{2,corr} (%)	% de carbono
10,9239407	6,298827797	11,5287463	5,24606647
9,86873633	7,807396717	10,3623209	4,76326232
7,39223726	11,04980226	7,85529289	5,89482324
6,80388672	11,75211549	7,3122643	6,9523961
			5,71413703

II. 2 MEDIDAS CORRESPONDENTES AO ÂNGULO DE PÁ DO *SWIRLER* DE 50°Tabela II.3 Medidas da temperatura de exaustão, emissões de CO, CO₂, NO_x e O₂ e número de *swirl* para o ângulo de 50°

Temperatura de exaustão	50 graus					[O ₂]corr. 15%			N. de <i>Swirl</i>
	Excesso de ar	CO (%)	CO ₂ (%)	NO _x [ppm]	O ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	NO _x (%)	
723,15	1,442184785	1,71056626	8,517341774	38,5416614	7,555657016	0,76339897	3,80115642	17,2005407	1,16423717
721,15	1,764147574	0,85380114	7,650667802	61,8258653	9,79608664	0,45723371	4,097140467	33,1094306	1,23527437
699,15	2,031752919	0,4762707	6,876739212	62,7271543	11,23252933	0,29256542	4,224270201	38,5322812	1,35810633
685,15	2,229596939	0,41314792	6,225244333	60,7599284	12,12195017	0,27921532	4,207170122	41,0630237	1,4587105

Tabela II.4 Frações molares do CO₂ e CO corrigidas e porcentagem do carbono do OPP não convertido em CO e CO₂, para o ângulo de pá de 50°.

50 graus		Equação de regressão linear	
CO _{2,corr} (%)	O _{2,corr} (%)	CO _{2,corr} (%)	% de carbono
10,227908	6,700373887	11,2182709	8,8281241
8,50446894	9,36918607	9,15474533	7,10316197
7,35300991	10,99439398	7,89813457	6,90194193
6,63839225	11,91537621	7,18603112	7,6208808
			7,6135272

II. 3 MEDIDAS CORRESPONDENTES AO ÂNGULO DE PÁ DO *SWIRLER* DE 30°Tabela II.5 Medidas da temperatura de exaustão, emissões de CO, CO₂, NO_x e O₂ e número de *swirl* para o ângulo de 30°

Temperatura de exaustão	30 graus					[O ₂]corr. 15%			N. de Swirl
	Excesso de ar	CO (%)	CO ₂ (%)	NO _x [ppm]	O ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	NO _x (%)	
731,15	1,401932215	0,87663358	10,01446532	45,4739412	6,716556947	0,36824465	4,206744247	19,1020923	0,41863085
718,15	1,777819024	0,45589643	8,079252052	59,9620915	9,732947182	0,24277676	4,302412804	31,9313804	0,44417407
708,15	1,975422326	0,45001798	7,161016814	64,3123014	10,91832705	0,2678234	4,261802689	38,2747794	0,4883414
653,15	2,351184031	0,40755288	5,902430308	61,9402794	12,59686715	0,29100067	4,214449836	44,2265621	0,52451616

Tabela II.6 Frações molares do CO₂ e CO corrigidas e porcentagem do carbono do OPP não convertido em CO e CO₂, para o ângulo de pá de 30°.

30 graus		Equação de regressão linear	
CO _{2,corr} (%)	O _{2,corr} (%)	CO _{2,corr} (%)	% de carbono
10,8910989	6,278240158	11,5446647	5,66119356
8,53514848	9,504998968	9,0497348	5,68620329
7,6110348	10,69331806	8,13092648	6,39400296
6,30998319	12,39309071	6,81666226	7,43294959
			6,29358735