

# PROPRIEDADES COMBUSTÍVEIS DO CONDENSADO DA PIRÓLISE DE PNEUS

C. F. de OLIVEIRA<sup>1</sup>, R. B. TÔRRES<sup>1</sup>, A. G. SOARES<sup>2</sup> e R. G. SANTOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> SPPT Pesquisas Tecnológicas Ltda

E-mail para contato: [camilla.oliveira24@gmail.com](mailto:camilla.oliveira24@gmail.com) e [rgsantos@fei.edu.br](mailto:rgsantos@fei.edu.br)

**RESUMO** – Uma alternativa para destinação final de pneus inservíveis é a degradação térmica através do processo de pirólise. A pirólise de pneus ocorre a altas temperaturas e permite a quebra das macromoléculas presentes, resultando principalmente num condensado com alto poder calorífico que pode substituir combustíveis convencionais derivados do petróleo. O trabalho reporta dados da caracterização do condensado obtido através da pirólise de pneus inservíveis e suas propriedades combustíveis. O condensado da pirólise de pneus (CPP) foi caracterizado como um líquido de cor preta e odor intenso singular, cujas medidas de viscosidade e densidade a 20 °C resultaram em 5,39 mPa.s e 0,93g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente. O CPP apresentou RON similar àqueles de gasolina aditivada Premium (>100) e poder calorífico superior similar a de outros condensados da pirólise apresentados na literatura (42kJ.g<sup>-1</sup>), porém levemente inferior ao do óleo diesel. Os resultados apontam para uma potencial viabilidade do emprego do condensado da pirólise de pneus como combustível.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente busca por sustentabilidade econômica e ambiental tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias alternativas para recuperação de energia, visando a substituição de produtos derivados do petróleo. Um dos temas que tem ocupado destaque nas discussões sobre técnicas sustentáveis é a destinação final de pneus inservíveis. O principal componente do pneu é a borracha, que é um polímero que não se funde e nem se dissolve e, conseqüentemente, não pode ser remoldado em outras formas sem degradação. Este fato torna os pneus inservíveis difícil de ser descartados (Wójtowicz e Serio, 1996).

800 milhões de pneus precisam ser descartados pelo mundo (Huang e Tang, 2009). Na Europa são gerados 2,0 milhões de toneladas por ano de pneus inservíveis. Na América do norte são 2,5 milhões de toneladas ano e no Japão são 0,5 milhão de toneladas por ano (Roy e Unsworth, 1989). No Brasil, Segundo a Associação Nacional de Indústria de Pneumáticos (ANIP), são colocados no mercado aproximadamente 61 milhões de pneus por ano. Estima-se que 50% desse total seja descartado em locais inadequados (ANIP, 2013).

Os principais locais de descarte de pneus inservíveis são os aterros. O armazenamento dos pneus pode resultar em queimadas e em abrigo para insetos e roedores que prejudicam a saúde humana. No Brasil, os principais destinos são co-processamento na indústria de cimento e de xisto betuminoso, reciclagem e recuperação, porém o descarte indevido em rios e lagos ainda é intenso, contribuindo para o assoreamento e enchentes e para propagação de doenças (Veloso, 2013; Williams et. al, 1998). Outra alternativa de descarte é o uso do pneu como matéria prima de produtos de borracha como carpetes, gramado sintético, playgrounds e asfalto (Williams et. al, 1998). Devido às limitações destas alternativas o tema reciclagem de pneus tem impulsionado o interesse e busca por novas alternativas. Uma via emergente é a pirólise de pneus, pois tem a possibilidade de recuperar valiosos produtos dos pneus inservíveis e apresenta como principal vantagem a produção de uma fração líquida que pode ser usada diretamente como combustível ou ser adicionada no refino de petróleo (Wójtowicz e Serio, 1996; Bannar et. al, 2012; Williams et. al, 1998; Antoniou e Zaboniotou, 2013; Martinez et. al, 2012; Laresgoiti et. al, 2004).

A pirólise é um processo de degradação térmica que ocorre na ausência de oxigênio, produzindo moléculas mais simples. Muitos dos processos de pirólise operam na faixa de 250-500°C, porém há processos que alcançam 900°C. A pirólise de pneu produz uma mistura composta por uma fase líquida condensada, uma fase gás e uma fase sólida. A composição e a quantidade dessas fases dependem principalmente do pneu utilizado, da temperatura e do desenho do reator, ou seja, das condições de processo (Antoniou e Zaboniotou, 2013).

O líquido condensado da pirólise de pneus é uma complexa mistura química, contendo um amplo número de componentes com vasto intervalo de peso molecular. O líquido, de coloração castanha escura, tem aparência similar às frações do petróleo e pode apresentar valor calorífico elevado. De maneira geral, o condensado compreende compostos orgânicos de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> átomos de carbono com diferentes proporções de componentes aromáticos e alifáticos. Também podem ser encontrados compostos contendo N, S, O, Cl e F. Este estudo visa caracterizar e investigar as propriedades combustíveis do CPP, contribuindo para a viabilização do uso do condensado da pirólise como combustível.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho foi investigar propriedades combustíveis do condensado obtido da pirólise de pneus inservíveis. O estudo engloba a caracterização do condensado, a avaliação de suas propriedades combustíveis e comparação das propriedades do condensado com as propriedades de combustíveis convencionais.

## **3. METODOLOGIA**

### **3.1. Materiais**

O material estudado neste trabalho foi um condensado oriundo da pirólise de pneus inservíveis fornecido pela empresa SPPT e utilizado sem tratamento posterior. Para fins comparativos, uma amostra de gasolina comum (GC), diesel S10 (DS10) e etanol (ETOH) foram

obtidos em posto convencional de combustível de região previamente definida foi também avaliada neste estudo.

### 3.2. Métodos.

Propriedades combustíveis: A análise de propriedades combustíveis do condensado da pirólise de pneus foi realizada através da obtenção do espectro de infravermelho de meia-onda em um analisador de gasolina PETROSPEC GS-PPA-I, modelo GS1000 plus VOC, para determinar teores de olefinas, aromáticos, saturados, MON (motor octane number), RON (Research Octane Number) e índice antidetonante (IAD).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A caracterização inicial do condensado da pirólise envolveu a determinação de suas propriedades físicas: cor, aspecto, odor, densidade e viscosidade. Essas propriedades são apresentadas na Tabela 1, juntamente com as propriedades encontradas para a gasolina comum (GC), para o diesel S10 (DS10) e para o etanol (ETOH),

**Tabela 1 – Propriedades físicas dos combustíveis.**

Propriedade	CPP	GC	DS10	ETOH
Coloração	Castanho Escuro	Laranja Translucido	Amarelo Translucido	Incolor
Aspecto	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Odor	Característico Intenso	Característico Suave	Característico Suave	Característico Suave
Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) à 20°C	0,9313	0,7479	0,8406	0,8125
Viscosidade ( $\text{mPa.s}$ ) à 20°C	5,5393	0,59925	3,41998	1,55878

O CPP apresentou coloração castanha escuro de aspecto homogêneo, que remete aos produtos refinados do petróleo. Os demais combustíveis tem cores translúcidas. O CPP é levemente mais denso que a GC, o DS10 e o ETOH. A legislação brasileira para óleos diesel comercializados no Brasil (ANP-32), regulamenta que à 20°C a densidade do óleo diesel deve-se encontrar na faixa de 0,82 à 0,88  $\text{g.cm}^{-3}$ , quando comparamos o CPP com o valor máximo permitido a diferença é de 0,05  $\text{g.cm}^{-3}$  um valor relativamente baixo. Um alto valor de densidade significa que a quantidade de combustível injetada no motor por unidade de volume será maior e, assim, supõe-se que a emissão de gases (tais como monóxido de carbono e dióxido de carbono) e particulados aumentará.

A viscosidade do CPP estudado é 5,3939  $\text{mPa.s}$  a 20°C, alcançando 3,1662  $\text{mPa.s}$  a 40°C, que corresponde a 3,3998 cSt. Se comparado com o valor estabelecido na legislação brasileira ANP-32 (2,0 à 5,0 cSt), o valor da viscosidade está dentro das especificações requeridas, o que representa um indicador de sua capacidade de atomização e lubrificação. Willians et al (1998)

reporta o valor de viscosidade cinemática de 6,3 cSt a 40 °C, em seus estudos com condensado da pirólise. Para a temperatura de 20°C, o valor de 5,3939 mPa.s para o CPP é superior aos demais combustíveis analisados. A viscosidade é uma das propriedades mais importantes para os combustíveis, pois para alguns motores é uma vantagem especificar o mínimo de viscosidade por causa da perda de energia devido à bomba de injeção e o vazamento do injetor. A viscosidade é limitada a valores máximos, decorrente do design do motor, do tamanho e das características do sistema de injeção.

Um efeito que pode ser estudado através da variação de viscosidade com a temperatura é a energia de ativação de fluxo. Através da linearização da curva de viscosidade é possível obter valores para a energia de ativação, quais são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Energia de Ativação de Fluxo dos combustíveis.**

Combustível	Resultado (J.mol <sup>-1</sup> )
CPP	8891,7
GC	3797,6
DS10	7392,3
ETOH	6757,6

A energia de ativação indica a sensibilidade da viscosidade a mudanças de temperatura. Dessa forma, temos que quanto maior a energia de ativação de fluxo, maior será a influência da temperatura, ou seja, uma alta energia de ativação de fluxo indica uma mudança mais rápida da viscosidade com a mudança de temperatura. Os valores da Tabela 2 indicam que o CPP tem maior energia de ativação ao fluxo quando comparado aos demais combustíveis, ou seja, o CPP tem uma maior sensibilidade de mudança viscosidade com a variação da temperatura.

Informações sobre a composição do condensado tornam-se importante para avaliar quantitativamente a similaridade (ou diferença) do CPP com combustíveis convencionais, e, além disso, estabelecer métodos mais precisos para determinação de suas propriedades. A análise composicional do condensado de pirólise de pneus é apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3 – Composição do CPP, CG e DS10<sup>1</sup>.**

Propriedade	CPP	GC	DS10	Unidade
Aromatics	60,80	18,4	14,1	% Vol
Benzeno	0,81	1,16	0,13	% Vol
Oleofinas	41,43	16,8	0	% Vol
Saturados	0,00	35,8	76,4	% Vol
Tolueno	1,43	1,5	1,2	% Vol
Xileno	6,70	6	2,4	% Vol
Oxigenio	2,98	11,06	1,71	% massa

A análise das propriedades combustíveis foi feita através de medidas de MON (*Motor Octane Number*), RON (*Research Octane Number*) e IAD. Medidas de MON representam situações correspondentes a performance do combustível no motor em plena carga e em alta

rotação, enquanto o RON representa uma situação em que o motor opera em baixa rotação. O IAD (Índice Antidetonante), média aritmética entre MON e RON, tem sido usado no Brasil, como uma forma de representar a octanagem. Os valores para MON, RON e IAD são apresentados na Tabela 4.

Através da análise dos dados da Tabela 3 pode-se observar que o CPP alto teor de compostos aromáticos (60,8%) e olefinas (41,43%). Nota-se também que a soma dos percentuais em volume é superior a 100%. Isto ocorre porque algumas frações pertencem a mais de um grupo dos compostos analisados e, assim, é contabilizado mais que uma vez. Quando comparamos a composição do CPP com os demais combustíveis, nota-se que o CPP tem maior percentual em volume de aromáticos que os demais, sendo o DS10 o menor deles (14,1%). O DS10, também não apresenta olefinas em sua composição. Nota-se, também, que o teor de olefinas no CG é mais baixo que no CPP, 16,8%, enquanto que no DS10 não foi detectada a presença desse composto.

**Tabela 4 – Avaliação de Octanagem dos Combustíveis.**

Propriedade	CPP	GC	DS10
MON	87,55	90,50	60,10
RON	102,45	79,80	64,40
IAD	95,00	85,10	62,20

Os valores de MON o CPP encontra-se entre a GC e o DS10. Já para o RON e o IAD, o CPP tem um valor superior que a GC e o DS10. Isso significa que o CPP tem maior resistência à detonação à altas temperaturas do que a GC e o DS10. O valor encontrado para o MON mostra que a octanagem do CPP é similar ao da gasolina comum comercializada no Brasil, conforme dados da ANP.

A determinação de água fornece uma estimativa da absorção de umidade devido ao contato com a atmosfera. A presença de água nos combustíveis afeta sua capacidade de combustão e causa danos a equipamentos. Os teores de água obtidos prolongado contato com o ar (> 180 dias) são apresentados na Tabela 5. Dados mostram que CPP, GC e, principalmente, DS10 não absorvem água ao contato com o ar.

**Tabela 5 - Teor de água nos combustíveis.**

Combustível	Teor de água (%)
CPP	0,1793
GC	0,1533
DS10	0,0161

## 5. CONCLUSÕES

O condensado obtido do processo de pirólise de pneus foi avaliado com o objetivo de conhecer suas características e propriedades combustíveis. Os resultados mostram que o CPP apresenta cor e odor característicos e densidade levemente mais acentuada que os demais combustíveis estudados, dificultando o manuseio. O CPP possui valores de viscosidade dentro da legislação brasileira para o combustível diesel comercializado no Brasil e maior sensibilidade à

mudança com a variação de temperatura do que os demais combustíveis estudados. Sua composição apresenta alto teor de compostos aromáticos e olefinas. O CPP tem alta resistência à detonação e tem características adequadas para armazenamento de combustíveis. Os resultados apontam para elevado potencial para futura aplicação do CPP como substituto de combustíveis derivados do petróleo.

## 6. REFERÊNCIAS.

ANIP - Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. Dados estatísticos sobre o mercado de pneus novos no Brasil. Disponível em: <<http://www.anip.com.br>>. Acesso em: 04 mar. 2013.

ANTONIOU N.; ZABONIOTOU A.; Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20, 539-558. 2013.

AYDIN H., ILKILIÇ C. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Processing Technology* 92, 1129 – 1135. 2011.

AYDIN H., ILKILIÇ C. Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. *Fuel* 102, 605 – 612. 2012.

BANNAR M., AKYILDIZ V., OZKAN A., ÇOKAYGIL Z. ONAY O.: Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF(Tire Derived Fuel). *Energy Conversion and Management* 62, 22-30, 2012.

FERNANDESZ A.M., BARRIOCANAL C., ALVAREZ R. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres. *Journal of Hazardous Materials* 203-204, 236-243. 2012.

HUNG H, TANG L. Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor. *Energy Convers Manage* 50, 611-7, 2009.

LARESGOITI M.F., CABALLERO B.M., MARCO I., TORRES A., CABRERO M.A., CHOMÓN M.J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 917-934. 2004.

LÓPEZ F.A., CENTENNO T.A., AGUACIL F.J., LOBATO B. Distillation of granulate scrap tires in a pilot plant. *Journal of Hazardous Materials* 190, 285-292. 2011.

MARTINEZ, J.D., PUY N., MURILLO R., GARCIA T., NAVARRO M.V. MASTRAL A.M. Waste Tyre Pyrolysis – A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012.

ROY C., UNSWORTH J. Pilot plant demonstration of used tyres vacuum pyrolysis in Ferrero, G.L., Maniatis, K., Buekens, A. and Brigwater, A. V. (eds), *Pyrolysis and Gasesification* (Elsevier Applied Science, London). 1989.

VELOSO Z.M.F. Ciclo de Vida dos Pneus. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/Zilda-Maria-Faria-Veloso-Ciclo-Vida-Pneus.pdf>> Acesso em: 04 mar. 2013.

WILLIAMS P.T., BOTTRILL R.P., CUNLIFFE A.M. Combustion of tyre pyrolysis oil. *TransIChemE*, Vol 76, Part B, November 1998.

WÓJTOWICZ, M.A.; SERIO, M.A. Pyrolysis of scrap tires: Can it be profitable? *ChemTech*, October, 1996.