

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS GASES PRODUZIDOS NA CO-PIRÓLISE DE PNEUS EM LEITO FLUIDIZADO COM SUPORTE DE AREIA DE FUNDIÇÃO

B. S. SCOPEL¹, D. PERONDI², G. COLLAZZO¹, A. DETTMER¹, M. GODINHO¹, A.C.F. VILELA²

¹ Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

E-mail para contato: bianca.scopel1@gmail.com

RESUMO - A co-pirólise é uma vantajosa alternativa para a disposição de resíduos industriais visto que permite o aproveitamento dos produtos gerados. A utilização do gás pirolítico como fonte de energia depende diretamente de sua caracterização, uma vez que a composição determina o seu potencial como combustível. O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento e avaliação de metodologia para a análise qualitativa e quantitativa do gás proveniente da co-pirólise de pneus em leito fluidizado com suporte de areia de fundição. Os ensaios foram realizados a 500°C e amostras do gás foram analisadas por cromatografia gasosa (CG). Foram empregadas duas configurações de análise com uma coluna Porapak Q e dois detectores: condutividade térmica e ionização de chama. A análise qualitativa do gás pirolítico indicou a presença de H₂, CO, CO₂, O₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ e hidrocarbonetos com cadeias de 3 carbonos. Foram determinadas altas concentrações, em base molar, de H₂ e CH₄, 47,69 % e 33,09 %, respectivamente, e poder calorífico do gás igual a 53 MJ/kg, indicando que este pode ser utilizado como combustível.

1. INTRODUÇÃO

A geração de rejeitos provenientes de fundição e o descarte de pneus usados configuram dois grandes desafios na gestão de resíduos sólidos. A indústria de fundição no Brasil, no período de 2004 a 2009, produziu de 2 a 3 milhões de toneladas de fundidos por ano. Cada tonelada de metal processado gera de 0,25 a 1,00 tonelada de resíduo sólido, 30 a 60 % deste composto por areia de fundição (Klinsky, 2013). Parte desta areia possui em sua composição teores de fenol, conhecido por sua alta periculosidade (Siddique; Singh, 2011). Com relação ao descarte de pneus, a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP) (2013) indica que no ano de 2012 foram vendidas e, consequentemente, descartadas, 67,9 milhões de unidades no Brasil.

A co-pirólise de pneus em leito fluidizado com suporte de areia de fundição surge como alternativa para a disposição dos referidos resíduos. Além de configurar um destino adequado aos resíduos, Perondi (2013) verificou a degradação do fenol durante o processo de co-pirólise devido às altas temperaturas empregadas, eliminando o caráter perigoso associado à areia de fundição.

A pirólise é caracterizada pela decomposição térmica de matéria orgânica através da quebra de ligações químicas em condições não oxidantes: meio inerte ou vácuo (Klass, 1998; Rombaldo, 2008). A pirólise de pneus gera três frações de novos compostos: óleo, gás e *char*. Os referidos produtos podem ser aplicados como combustíveis ou matéria-prima na obtenção de outros compostos (Cunliffe; Williams, 1998; Martínez *et al.*, 2013).

A utilização do gás da co-pirólise como fonte de energia depende diretamente da sua caracterização. A composição do gás determinará seu potencial como combustível e também indicará a possível necessidade de pré-tratamento deste para posterior utilização.

Rodríguez *et al.* (2001) e Laresgoiti *et al.* (2000) afirmam que os gases de pirólise de pneus são principalmente compostos de hidrocarbonetos além de certas quantidades de CO, CO₂ e H₂S. Cunliffe e Williams (1998) citam a formação de grandes quantidades de C₄H₆ além de H₂, CH₄, CO e CO₂. De acordo com Rodríguez *et al.* (2001) o PCS do gás de pirólise de pneus é de aproximadamente 40 MJ/kg. Já Laresgoiti *et al.* (2000) encontraram valores que variavam de 69,5 a 81,6 MJ/kg.

A cromatografia gasosa (CG) é amplamente empregada na análise de compostos orgânicos gasosos e de gases permanentes (Ciola, 1973). O resultado de uma corrida cromatográfica é indicado em um cromatograma. Ele registra a resposta de um detector em função do tempo de eluição (de passagem do gás pela coluna cromatográfica) (Harris, 2012).

O tempo de retenção (t_r) indica o tempo gasto desde o ato de injeção da amostra até a saída do ponto máximo do pico do sistema. Em configurações analíticas semelhantes, uma substância apresenta um t_r característico, usado para a análise qualitativa das amostras (Collins; Braga; Bonato, 2006).

A concentração de um composto pode ser determinada pela área sob a curva do seu pico em conjunto com o emprego de fatores de correção tabelados para o composto em questão. O fator de correção empregado ao usar TCD como detector é o de resposta térmica e, quando do uso do FID, é o de sensibilidade relativa (Ciola, 1973; Hage; Carr, 2012).

A avaliação de uma corrida cromatográfica pode ser realizada através do cálculo da resolução dos picos (avalia separação de picos entre compostos – valores ideais acima de 1,0) e do número de pratos da coluna empregada.

A resolução é a medida utilizada para avaliar a separação entre componentes adjacentes. Para análises quantitativas, valores de resolução considerados bons são aqueles superiores a 1,5 (separação completa dos picos); para as qualitativas, valores superiores a 1,0 já são adequados (McGuffin, 2004).

A eficiência de uma coluna é medida em termos de números de pratos. Um prato corresponde a uma etapa de equilíbrio da substância entre a fase estacionária e a fase móvel; portanto, quanto maior o número de pratos, maior será a eficiência (picos mais estreitos) (Collins; Braga; Bonato, 2006).

O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento e avaliação de uma metodologia para a caracterização, por meio de CG, dos gases provenientes da co-pirólise de pneus em leito fluidizado com suporte de areia de fundição.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Ensaios de co-pirólise e amostragem do gás

Amostras provenientes de moagem mecânica de borracha vulcanizada e areia de fundição contaminada com fenol foram utilizadas nos experimentos, sendo a primeira degradada para formação de *char*, óleo e gás e, a segunda, utilizada como suporte do leito.

Seis ensaios de co-pirólise foram realizados em um reator de leito fluidizado na temperatura de 500°C. O gás gerado foi separado do *char* e do óleo através de um sistema de condensação e uma amostra de cada ensaio foi coletada em um *bag* para amostragem de gases. O reator pirolítico e o sistema de amostragem do gás estão representados na Figura 1.

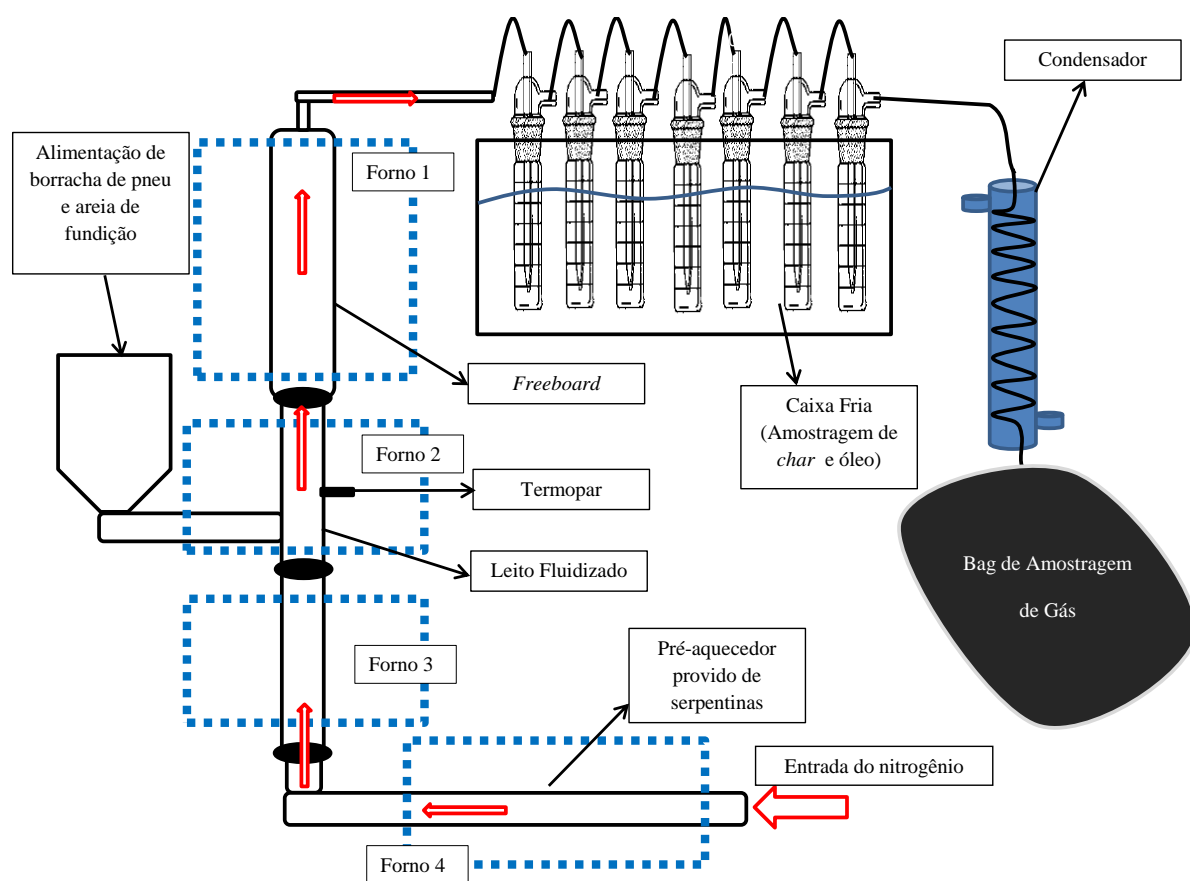


Figura 1 - Reator utilizado na co-pirólise e sistema de amostragem do gás.

2.1. Análise cromatográfica dos gases de pirólise

Para a análise qualitativa e quantitativa do gás pirolítico foi utilizado um cromatógrafo gasoso Auto System XL da marca Perkin Eimer provido de dois detectores: FID e TCD. Foi selecionada uma coluna empacotada Porapak Q de 3,6 m de comprimento para a separação dos componentes presentes na amostra. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio. No caso

de utilização do FID, hidrogênio e ar foram empregados para alimentação da chama do detector. Duas configurações de análise foram utilizadas, conforme resumido na Tabela 1.

Tabela 1 – Configurações utilizadas em CG para análise de gás de pirólise

	Configuração 1	Configuração 2
Gases possíveis de serem determinados	H ₂ , CO+O ₂ , CO ₂ , CH ₄ , C ₂ e C ₃	CH ₄ , C ₂ , C ₃ , C ₄ e C ₅
Coluna cromatográfica	Porapak Q	Porapak Q
Detector	TCD	FID
Gás de arraste	N ₂	N ₂
Vazão do gás de arraste (ml/min)	30	30
Temperatura da coluna (°C)	60	140
Temperatura do injetor (°C)	100	100
Temperatura do detector (°C)	100	200
Tempo da corrida (min)	8	16
Volume de amostra (ml)	0,3	0,3

A concentração dos gases presentes na amostra foi calculada a partir da área sob os picos dos compostos detectados e através da interposição dos resultados obtidos nas duas configurações em separado.

A resolução dos picos gerados na cromatografia foi calculada pelo dobro da razão entre a diferença dos tempos de retenção de dois compostos adjacentes e a soma da largura da base destes picos (McGuffin, 2004).

A eficiência da coluna cromatográfica foi calculada pela razão entre o quadrado do tempo de retenção de um pico pelo quadrado da largura da sua base, multiplicada por 16 (Collins; Braga; Bonato, 2006, p. 207).

Visto que nas duas as configurações foram determinados hidrocarbonetos de 2 (C₂) e 3 (C₃) carbonos, o número de mols obtidos em ambas foram comparados: quanto mais próximos os valores encontrados, maior a confiabilidade da análise.

Utilizando-se o TCD, a área sob a curva de cada composto detectado foi dividida pelo seu respectivo fator de resposta gerando a sua área corrigida. A normalização (divisão da área corrigida de um composto pelo somatório das áreas corrigidas de todos os compostos) resultou no percentual molar de um determinado componente.

Ao se empregar o FID, a área sob a curva de um composto foi dividida pela sensibilidade relativa gerando sua área corrigida. A normalização dos resultados resultou no percentual em massa de cada composto, por sua vez convertido para percentual molar (Dietz, 1967).

O PCS do gás pirolítico foi calculado através do somatório do produto da fração mássica de cada um de seus componentes (em base livre de nitrogênio) pelo respectivo PCS.

3. RESULTADOS

A análise qualitativa do gás proveniente da co-pirólise indicou a existência dos seguintes componentes: hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio, metano, etano, eteno e hidrocarbonetos com cadeias de 3 carbonos.

A Figura 2 apresenta dois dos cromatogramas obtidos, ambos referentes ao gás gerado em um dos seis ensaios realizados. Nas imagens já está inserida a informação do tempo de retenção de cada pico e também a qual composto este pertence.

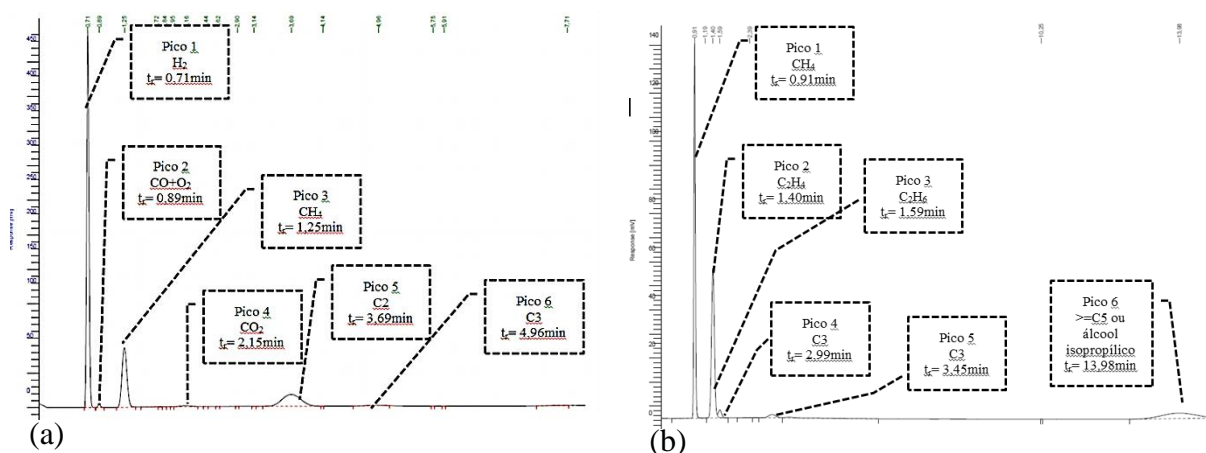


Figura 2 – (a) Cromatograma referente à configuração de análise 1. (b) Cromatograma referente à configuração de análise 2.

O pico 6 apresentado na Figura 2 (b) representa os hidrocarbonetos de maior MM (com 5 ou mais carbonos na cadeia) ou álcool isopropílico utilizado no sistema de amostragem do gás. Isto indica provável contaminação do gás, seja pelo óleo de pirólise (hidrocarbonetos de 5 ou mais carbonos) que condensou no *bag*, seja pelo álcool utilizado na amostragem. Em virtude desta incerteza este pico foi desconsiderado.

Observa-se que, com a configuração analítica utilizada, os picos de oxigênio e monóxido de carbono se sobrepõem, resultando em valores de concentração dos dois compostos somados.

Valores consideráveis de hidrogênio (47,69 % em base molar) foram encontrados, assim como de metano (33,09 % em base molar) e hidrocarbonetos com dois carbonos na cadeia (12,37 % em base molar) que, juntos, perfazem mais de 90 % em base molar do gás. A Tabela 2 apresenta os resultados detalhados.

Tabela 2 – Concentração molar dos compostos presentes na amostra de gás pirolítico

Ensaio	Concentração (% molar)						
	H ₂	CO+O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃
1	38,02	8,74	36,72	N.D.	15,52	0,62	0,37
2	71,42	11,53	16,26	N.D.	0,52	0,24	0,02
3	39,49	6,28	32,26	0,61	19,74	0,46	1,15
4	54,47	3,14	35,22	0,77	5,88	0,49	0,03
5	43,62	4,22	37,82	0,42	13,02	0,59	0,30
6	39,14	0,96	40,23	1,00	16,71	0,92	1,04
Média	47,69	5,81	33,09	0,47	11,90	0,55	0,49
Desvio Padrão	13,66	4,01	9,47	0,25	7,89	0,25	0,55

Díez (2004) e Aylón (2007) também encontraram altos percentuais molares de hidrogênio (de 24 a 40 %) e metano (de 20 a 26 %) no gás de pirólise de pneus. Díez (2004) obteve de 20 a 29 % de hidrocarbonetos C₂ e Aylón (2007), por sua vez, obteve aproximadamente 11 %, valor muito semelhante ao apresentado pelas amostras neste trabalho analisadas. Evidencia-se desta forma que o uso da areia de fundição como suporte do leito fluidizado não influi consideravelmente na composição do gás pirolítico.

Observa-se que, de maneira geral, um aumento na concentração de hidrogênio representa uma diminuição na concentração dos hidrocarbonetos e vice-versa.

A análise da Figura 3 permite afirmar que as duas diferentes configurações empregadas apresentaram resultados muito próximos em termos de número de mols de C₂ e C₃, com apenas uma discrepância para mols de C₃ na amostra de número 3. Pode-se, portanto, atestar a confiabilidade do método analítico empregado.

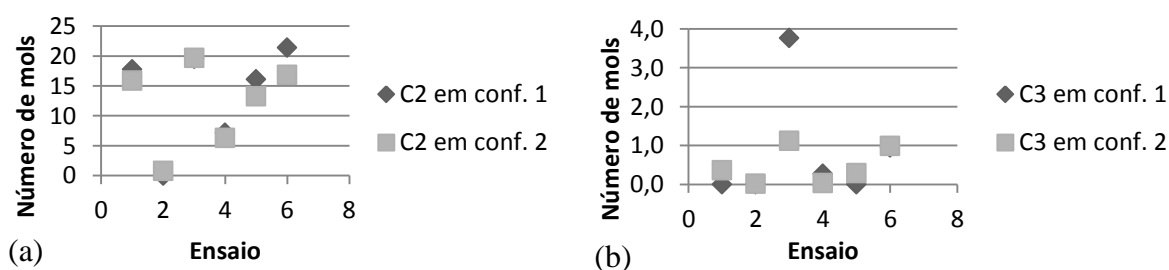


Figura 3 – (a) Comparação entre número de mols de C₂ encontrados nas configurações de análise 1 e 2 (b) Comparação entre número de mols de C₃ encontrados nas configurações de análise 1 e 2.

Na avaliação da metodologia escolhida, aproximadamente 75 % dos picos apresentaram valores de resolução acima de 1,0, adequados para análise qualitativa. A eficiência média da coluna empregada foi de 176 pratos por metro.

O PCS calculado para o gás de pirólise gerado variou de 49,95 MJ/kg até 57,88 MJ/kg (variando de amostra para amostra gerada), sendo a média dos valores igual a 53,00 MJ/kg.

Ao comparar os valores obtidos com o PCS do gás natural (52 MJ/kg), percebe-se que este gás pode ser utilizado como combustível. Indica-se, entretanto, a realização de mais ensaios para verificar a existência de contaminantes prejudiciais ao processo de combustão. Também deve-se avaliar possíveis pré-tratamentos necessários para o gás em questão.

4. CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou verificar que as configurações de análise 1 (coluna: Porapak Q, gás de arraste: N₂, detector: TCD) e 2 (coluna: Porapak Q, gás de arraste: N₂, detector: FID) apresentaram resultados satisfatórios tanto na análise qualitativa como na quantitativa dos gases por cromatografia gasosa. Bons resultados foram obtidos para a maioria dos picos em termos de separação (valores de resolução acima de 1,0). Ainda assim, notou-se a necessidade de aplicação de uma segunda coluna para a separação do pico de monóxido de carbono e oxigênio bem como o ajuste da vazão do gás de arraste e da temperatura da coluna a fim de diminuir a largura da base dos picos (e aumentar o número de pratos por metro da coluna empregada);

A análise quantitativa do gás mostrou concentrações relevantes de hidrogênio (47,69 % mol/mol), metano (33,09 % mol/mol) e eteno (11,90 % mol/mol). Os referidos valores se aproximam daqueles já apresentados por alguns autores para a análise de gás proveniente de pirólise de pneus a temperaturas próximas dos 500°C, utilizada nos ensaios deste trabalho;

A composição do gás além do alto valor de PCS para este obtido, igual a 53 MJ/kg, permitem inferir que o mesmo pode ser utilizado em sistemas de combustão. A condução de novos ensaios para a determinação da existência ou não de contaminantes não detectados nas análises efetuadas neste trabalho, e que possam ser prejudiciais ao processo de combustão, são ainda necessárias.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICOS. *Produção da Indústria Brasileira de Pneus em 2012*, 2013.
- AYLÓN, E. et al. Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, n.79, p. 210-214, 2007.
- CIOLA, R. *Introdução à cromatografia em fase gasosa*. São Paulo: E. Blücher, 1973. 231 p.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: UNICAMP, 2006. 453 p.
- CUNLIFFE, A. M.; WILLIAMS, P. T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, n. 44, p. 131-152, 1998.
- DÍEZ, C. et al. Pyrolysis of tyres: influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. *Waste Manag.*, n. 24, p. 463-469, 2004.

- DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. *J. Gas Chromatogr.*, Oxford, n.5, p. 68-71,1967.
- HAGE, D. S.; CARR, J. D. *Química analítica e análise quantitativa*. São Paulo: Pearson, 2012. 708 p.
- HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 898 p.
- KLASS, D. L. Thermal Conversion: Pyrolysis and Liquefaction. In: _____. *Biomass Ren. Energ., Fuels, and Chem.*. San Diego: Academic Press, 1998. p. 225-269.
- KLINSKY, L. M. G. *Avaliação do reaproveitamento de areia de fundição residual em camadas de pavimento*. 2013, 279. Tese (Doutorado em Engenharia de Transporte) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013..
- LARESGOITI, M. F.; MARCO, I; TORRES, A.; CABALLERO, B.; CABRERO, M.; CHOMÓN, M. J. Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, n. 55, p. 43 – 54, 2000.
- MARTÍNEZ, J. D.; PUY, N.; MURILLO, R.; GARCÍA, T.; NAVARRO, M. V.; MASTRAL A. M. Waste tyre pyrolysis - A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, n. 23, p. 179-213, 2013.
- PERONDI, D. *Copirólise de pneus e resina polimérica presente na areia de fundição em um reator de leito fluidizado*. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.
- RODRIGUÉZ, I. M.; LARESGOITI, M. F.; CABRERO, M. A.; TORRES, A.; CHOMÓN, M. J.; CABALLERO, B. Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Process. Technol.*, n. 72, p. 9 – 22, 2001.
- ROMBALDO, C. F. S. *Síntese de Carvão Ativado e Óleo Combustível a Partir da Borracha de Pneu Usado*. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- SIDDIQUE, R.; SINGH, G. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing. *Resour. Conserv. Recy.*, n. 55, p. 885 – 892, 2011.