

Artigo

Reciclagem Química de Pneus Inservíveis: Recuperação de Frações Líquidas Via Pirólise Térmica e Catalítica

Pinho, E. B.; Otz, E. P.; Borges, L. E. P.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), 1420-1437. Data de publicação na Web: 20 de setembro de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Chemical Recycling of Waste Tires: Recovery of Liquid Fractions Via Thermal and Catalytic Pyrolysis

Abstract: The increased generation of waste tires in recent decades has raised concerns and questions about its impact on the environment. The simple disposal is no longer admissible and the use of new processes imposes itself. The chemical recycling through the pyrolysis of the waste tires is one of these alternatives, transforming the material into gaseous, liquid and solid fractions that can be completely reused, even in the productive chain of the tires. This work evaluates the pyrolysis of rubber waste from discarded tires in the absence and presence of different catalysts and characterizes the obtained fractions based on IR, ^1H and ^{13}C NMR analysis. The focus was on the liquid fraction, which by its characterization has great potential as a source of raw materials for the chemical industry or for use as fuel.

Keywords: Waste tires; chemical recycling; pyrolysis, catalysis.

Resumo

O aumento da geração de resíduos de pneus nas últimas décadas desperta preocupações e questionamentos sobre seu impacto no meio ambiente. O simples descarte não é mais admissível, obrigando o desenvolvimento de novos processos de reciclagem. A reciclagem química através da pirólise dos resíduos de pneus é uma dessas alternativas, transformando o material em frações gasosas, líquidas e sólidas que podem ser integralmente reaproveitadas, inclusive na própria cadeia produtiva dos pneus. Este trabalho avalia em escala de bancada e escala semi-piloto a pirólise de resíduos de borracha de pneus descartados na ausência e presença de diferentes catalisadores e caracteriza as frações obtidas com base em análises de IV, RMN de ^1H e ^{13}C . O foco foi na fração líquida, que pela sua caracterização tem grande potencial como fonte de matérias primas para a indústria química ou para uso como combustível.

Palavras-chave: Pneus inservíveis; reciclagem química; pirólise, catálise.

* Instituto Militar de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Química, Praça General Tibúrcio 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ luiz@ime.eb.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180096](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180096)

Reciclagem Química de Pneus Inservíveis: Recuperação de Frações Líquidas Via Pirólise Térmica e Catalítica

Eleandro B. Pinho, Evandro P. Otz, Luiz Eduardo P. Borges*

Instituto Militar de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Química, Praça General Tibúrcio 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* luiz@ime.eb.br

Recebido em 16 de maio de 2018. Aceito para publicação em 13 de setembro de 2018

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
 - 2.1. Materiais
 - 2.2. Caracterização dos catalisadores
 - 2.3. Caracterização do resíduo
 - 2.4. Testes de pirólise
 - 2.5. Caracterização das frações líquidas
 - 2.6. Caracterização das frações sólidas
3. Resultados e Discussão
4. Considerações Finais

1. Introdução

Com o aumento do uso de automóveis, utilitários e caminhões, a geração de resíduos de pneus vem crescendo continuamente nas últimas décadas, despertando preocupações e questionamentos sobre seu impacto no meio ambiente. Assim, o descarte e/ou a reciclagem de forma ambientalmente correta dos resíduos de pneus é encarado como um grande desafio na maioria dos países.

A nível mundial, centenas de milhões de pneus são descartados, com destaque para os Estados Unidos e os países da Comunidade Econômica Europeia. O material é empilhado, formando estoques enormes, em áreas

muitas vezes próximas de áreas residenciais. Este material permanece sobre iminente risco de incêndio, com a consequente liberação de hidrocarbonetos, CO, CO₂, SO_x e material particulado para atmosfera. Esta disposição inadequada tem levado diversos países a adotar medidas mais específicas para uma destinação ambientalmente correta dos pneus inservíveis descartados.^{1,2}

No Brasil, a legislação tem avançado no sentido de conter a proliferação de pneus descartados. Em setembro de 2009 foi aprovada a Resolução CONAMA nº 416/09 que altera a forma de cálculo de produção para o mercado de reposição. De acordo com a nova regulamentação, para cada pneu novo comercializado no mercado de reposição, os fabricantes e importadores devem dar uma

destinação adequada para um pneu inservível. A quantidade a ser reciclada deve ser convertida em peso, e deve ser aplicado um fator de desgaste de 30 % sobre o peso do pneu novo produzido ou importado. Os pneus inservíveis podem ser armazenados em lascas ou triturados em local adequado para armazenamento, desde que obedecidas as exigências para o licenciamento, pelo prazo de um ano. Na prática, a nova resolução faz com que se estabeleça a logística reversa, onde o fabricante é o responsável pela destinação do produto.³

A borracha dos pneus é composta basicamente por borracha natural, borracha sintética (borracha de butadieno estireno, SBR em inglês), negro de fumo e aditivos. Os pneus são particularmente resistentes à degradação devido ao processo de vulcanização da borracha durante sua produção. A borracha vulcanizada consiste de longas cadeias poliméricas (isopreno, butadieno e estireno-butadieno) ligadas ao enxofre via reações complexas que levam à formação de ligações cruzadas do tipo: C-S-C (monossulfídica), C-S₂-C (dissulfídica) ou C-S_x-C (polissulfídica). Na pirólise, o enxofre contido na borracha tende a se acumular nas frações líquida e sólida e deve ser considerado quando da escolha da destinação destas frações.^{1,2,4}

Existem diversas formas de reciclagem de pneus inservíveis de baixo impacto ambiental classificadas em processos químicos e mecânicos. Os processos químicos alteram a composição química do pneu, já os processos mecânicos não alteram a composição do material.^{1,2} As formas mais comuns de reaproveitamento dos pneus inservíveis no Brasil são como combustível para as indústrias de cimento, na fabricação de solados de sapatos, borrachas de vedação, dutos pluviais,

pisos, tapetes e pavimentação urbana (asfalto-borracha).³

Dentre os processos de reciclagem química, pode-se destacar o processo de pirólise. Este processo converte resíduos de borracha de pneus em produtos de maior valor agregado, como por exemplo combustíveis líquidos e carvão. Na literatura, são descritos estudos onde os produtos líquidos da pirólise de borracha de pneu são tratados como potencial fonte de matéria prima para a indústria química, incluindo produtos como o benzeno, tolueno, xileno e limoneno. Já o carvão proveniente da pirólise da borracha de pneu é composto basicamente pelo negro de fumo usado originalmente como carga na borracha e compostos inorgânicos. Alguns estudos mostram que o negro de fumo recuperado na pirólise de pneus pode ser reutilizado na fabricação de novos artefatos de borracha ou, após ativação, usado como adsorvente de gases e em processos de separação em fase líquida.^{1,2}

Aguado e colaboradores⁵ estudaram a pirólise térmica e catalítica com dois catalisadores ácidos preparados a partir de zeólitas HZSM-5 e HY. As fases ativas das zeólitas (25 %) foram aglomeradas com 30 % de bentonita natural (usada como aglutinante) e 45 % de alumina (inerte) para se chegar a um tamanho de partícula e resistência mecânica adequados para uso em um reator de leito de jorro. Os catalisadores foram calcinados a 575 °C. O resíduo de borracha de pneu era composto por pequenas partículas (<1 mm) completamente livres de aço, carcaça e componentes a base de tramados como têxteis e poliamida. As distribuições obtidas em função da temperatura e do uso de catalisador são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Distribuição das frações obtidas na pirólise térmica e catalítica de resíduo de borracha de pneus⁵

	Temperatura (°C)	Gases (%)	Alifáticos C ₅ – C ₁₀ (%)	Aromáticos C ₁₀ (%)	Alcatrão (%)	Carvão (%)
Pirólise Térmica	425	0,7	31,4	5,4	29,1	33,4
	500	3,1	29,8	7,8	25,6	33,7
HY	425	3,3	6,7	12,6	42,9	34,5
	500	2,5	6,8	22,7	32,3	35,7
HZSM-5	425	7,6	18,7	10,8	28,9	34,1
	500	19,3	17,6	13,0	14,9	35,2

Os resultados indicam a maior formação de gases e de aromáticos a temperaturas mais altas e na presença de catalisadores. O alcatrão (produtos pesados, acima de C₁₀) diminui com o aumento da temperatura, enquanto que, nas condições dos testes, houve pouca variação nas quantidades obtidas de carbono.

Choi e colaboradores⁶ realizaram experimentos de pirólise de pneus em um reator de leito fixo que consistia de um tubo de aço inoxidável 316, com uma altura de 410 mm e um diâmetro interior de 83 mm, indiretamente aquecido por um forno elétrico. A unidade era equipada também com um ciclone, um condensador de aço refrigerado a água fria (10 °C), um separador de impacto e um precipitador eletrostático utilizados para a separação de moléculas de maior peso molecular. Os gases não-condensáveis, após o precipitador eletrostático, eram queimados num bico de Bunsen. Em cada teste, o reator era carregado com 50 g de resíduo de borracha de pneu (tamanho de 1 a 2 mm) e purgado com N₂ durante 30 min para remover qualquer ar residual. Depois disso, o reator era aquecido a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min sempre sob fluxo de N₂. Quando a temperatura de pirólise atingia 500 °C, esta era elevada lentamente até 800 °C por cerca de 2 h. Os autores obtiveram rendimentos de fração líquida e de carvão de cerca de 30-38 e

37 %, respectivamente. Os autores observaram nas frações líquidas obtidas quantidades importantes de hidrocarbonetos aromáticos (de 65 a 79 %), limoneno, e alguns aromáticos com heteroátomos, tais como benzotiazol e 2,4 dimetilquilonona. Os teores de enxofre no óleo foram próximos a 1,0 %, cabendo notar que a maior parte do enxofre permaneceu no resíduo sólido da pirólise.

Recentemente, Song e colaboradores⁷ estudaram a pirólise de resíduos de borracha de pneus induzida por microondas. O objetivo do trabalho foi maximizar a produção de limoneno em função da potência de microondas, do tempo de irradiação, do tamanho da partícula do resíduo e da presença ou não de fios de aço. Os melhores rendimentos de limoneno, de 23,4 % no óleo de pirólise e 9,2 % de rendimento total, foram obtidos com uma potência de microondas relativamente baixa (15 W/g), velocidade espacial horária elevada (3,75 h⁻¹), tamanho reduzido de partículas de pneu (0,6 mm) e ausência de fios de aço são favoráveis para a produção de limoneno.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi obter e identificar frações líquidas através da pirólise de resíduos de borracha de pneu visando a melhor compreensão do processo e seu uso potencial como matéria prima para a indústria química ou como combustível nas faixas da gasolina, querosene e óleo diesel.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os testes de pirólise foram realizados utilizando resíduos de borracha de pneu com tamanho entre 1 e 3 mm, sempre livres de materiais metálicos e outros polímeros como poliamida, partes integrantes dos pneus. As amostras de resíduos de pneus de caminhão e pneus de automóvel de dois fabricantes distintos foram obtidas diretamente de uma recauchutadora de pneus em Itaperuna (RJ). Os testes foram divididos em duas séries: pirólise térmica e pirólise catalítica. Os catalisadores utilizados foram um catalisador comercial de craqueamento de frações de petróleo (cedido pela Fábrica Carioca de Catalisadores, FCC) e uma zeólita HZSM-5 (também cedida pela FCC), ambos de caráter ácido, e CaO (B. Herzog) de caráter básico.

Os catalisadores foram usados numa proporção de 10 % da massa de pneus e passaram pelos seguintes pré-tratamentos: catalisador de FCC - secagem em estufa a 120 °C por 24 horas; catalisador HZSM-5 - calcinação a 550 °C por duas horas, com taxa de aquecimento igual a 5 °C/min; e catalisador CaO - calcinação a 600 °C por duas horas, com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min.

2.2. Caracterização dos catalisadores

A determinação das propriedades texturais dos catalisadores foi realizada através da técnica de isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, em equipamento Micrometrics ASAP modelo 2000. A densidade dos sítios ácidos foi determinada por dessorção a temperatura programada (DTP) de amônia utilizando um espectrômetro de massa quadrupolo QMS – 200 da Balzers acoplado a um TPD/TPR Micromeritics 2900. Para a análise de espectroscopia na região do

infravermelho, utilizou-se um espectrômetro no IV da marca Perkin Elmer modelo 2000 FIT-IR. O método empregado foi o de pastilha de KBr, com 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 8 cm⁻¹.

As análises de raios-X foram realizadas em um difratômetro modelo Miniflex da Rigaku (radiação K α -Cu, $\lambda=1,54\text{\AA}$). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2 θ de 10 a 90° com passo de 0,02°/s e tempo de contagem de 1 s/ passo.

2.3. Caracterização do resíduo

O perfil da perda de massa da borracha de pneu foi obtido por análise termogravimétrica, que consiste na medida da massa de uma amostra em função da temperatura. As variações de massa podem ser atribuídas à ruptura de ligações químicas com a consequente liberação de produtos voláteis. Os termogramas fornecem assim informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidade de degradação e, indiretamente, composição. O termograma foi obtido com um aparelho TGA Q 50 da TA Instruments. Hélio foi empregado como gás de arraste com fluxo de 100 mL/min. A faixa de temperatura estudada foi de ambiente a 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

2.4. Testes de pirólise

Os testes de pirólise foram realizados em reatores de bancada e semi-piloto. O reator de bancada com capacidade de 100 mL é constituído por um reator cilíndrico de vidro aquecido por forno elétrico acoplado a um controlador de temperatura (Therma TH 90 DP). Utiliza-se um fluxo de nitrogênio controlado por rotâmetro (Omel) com vazão de 0,04 L/min. O esquema da unidade é mostrado na Figura 1.

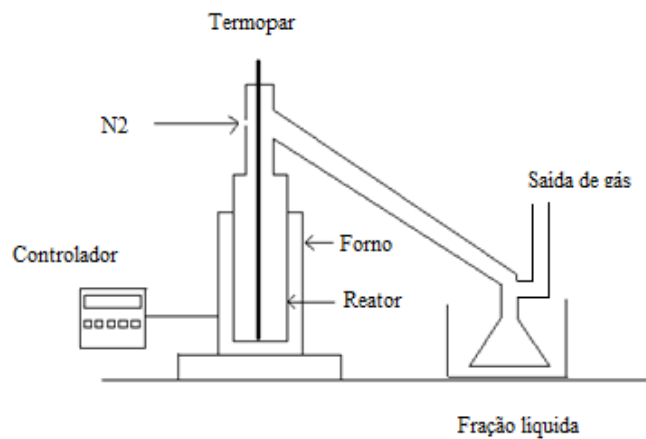


Figura 1. Esquema da unidade de bancada

O reator foi carregado com 20 a 25 g de borracha, colocado no forno e conectado ao condensador. Iniciava-se o fluxo de nitrogênio e o aquecimento. A fração líquida foi coletada em frasco em banho de gelo. Ao final do teste, o reator (fração sólida) e o frasco de coleta de líquido (fração líquida) foram pesados e o balanço de massa calculado. A quantidade de gases gerados foi determinada por diferença.

A unidade semi-piloto de aço inox (Implantação Engenharia) possui um reator

com capacidade de 2 L que é aquecido por manta elétrica acoplada e um controlador de temperatura. Os produtos da pirólise são condensados num condensador resfriado por água fria e coletados em vaso separador gás/líquido. O gás é enviado para ventilação e o produto líquido é coletado ao final do teste. A inertização é feita com um fluxo de nitrogênio controlado por rotâmetro (Omel) com vazão de 0,08 L/min. O esquema da unidade é mostrado na Figura 2.

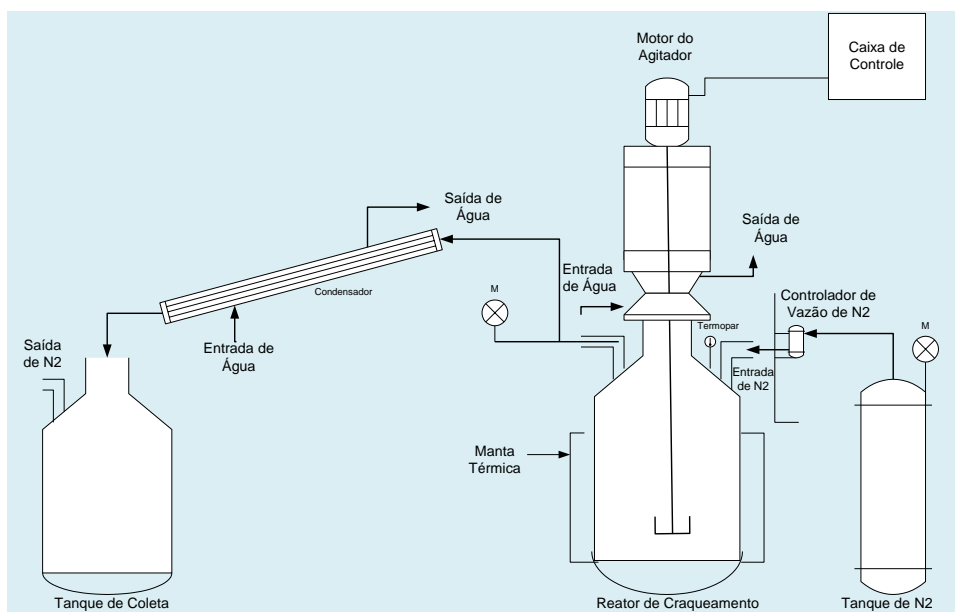


Figura 2. Esquema da unidade semi-piloto⁸

O procedimento experimental da unidade semi-piloto foi análogo àquele descrito para o reator de bancada, sendo a carga inicial de resíduo de borracha de pneu de 500 a 750 g. As reações foram realizadas seguindo os parâmetros determinados nos ensaios do reator de bancada. Para o cálculo das médias e desvios padrão foram realizados um total de 7 testes.

2.5. Caracterização das frações líquidas

A fração líquida da pirólise térmica foi separada em três faixas de temperatura de destilação (até 190 °C; de 190 a 230 °C e acima de 230 °C) empregando-se um balão acoplado a uma coluna de Vigreux de 30 cm, por sua vez ligada a uma cabeça de destilação com refluxo.

Os produtos líquidos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN). Foram ainda determinadas suas respectivas densidades, viscosidades e teor de enxofre.

Os espectros de IV foram obtidos usando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo Prestige 21. As amostras líquidas foram preparadas usando uma gota adicionada entre placas de KBr com o auxílio de uma pipeta. A faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm^{-1} e a resolução do espectro foi de 16 cm^{-1} .

Para a análise de RMN de próton e de carbono foi utilizado um espectrômetro VARIAN (Modelo UNITY 300, de 300 MHz). Clorofórmio deuterado foi utilizado como solvente e tetra metil silano (TMS) foi usado como referência.

A massa específica e a viscosidade do produto bruto da pirólise térmica e das frações destiladas foram determinadas utilizando-se picnômetro e viscosímetro, respectivamente. Conhecido o volume do picnômetro, o mesmo era pesado vazio e completamente preenchido com a amostra em balança analítica. A massa específica da amostra era então calculada como a razão entre a massa da amostra e o volume do

picnômetro. A densidade foi determinada a 20 °C.

A viscosidade foi determinada utilizando-se um viscosímetro de Ostwald (constante 0,03774 mm^2/s^2). Após rinsagem com a amostra, o viscosímetro era preenchido até aproximadamente 2/3 do bulbo maior estar ocupado. A amostra era então aspirada lentamente pela extremidade contrária à entrada do líquido, fazendo o mesmo mover-se ao longo do capilar até a passagem por duas marcações. Cessada a aspiração, a amostra escorria pelo tubo por ação da gravidade e cronometra-se o tempo decorrido entre a passagem por uma marcação e a outra. A viscosidade cinemática era calculada então como o produto entre a constante do viscosímetro e o tempo cronometrado. A viscosidade foi determinada a 40 °C.

O enxofre foi quantificado a partir da curva de calibração obtida com padrão de metionina. O forno da coluna cromatográfica foi aquecido a 60 °C, e o forno do tubo reacional a 900 °C com fluxo de gás hélio. As análises foram realizadas em um analisador elementar (CHN), modelo EA1112 – LEEA 149, da Thermo Electron, pesando-se em balança analítica entre 2 e 3 mg de cada amostra, as quais foram acondicionadas em cápsulas de estanho. Todas as análises foram feitas em duplicata.

2.6. Caracterização das frações sólidas

As análises de IV foram realizadas nas amostras da fração sólida usando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo Prestige 21. Foram produzidas finas pastilhas compostas pela amostra diluída em KBr (1:100) suportadas sobre uma placa. A faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm^{-1} e a resolução do espectro foi de 16 cm^{-1} .

O espectro de RMN CPMAS de ^{13}C foi registrado num espectrômetro Varian Unity 300 NMR a 75,4 MHz, utilizando uma largura espectral de 50 kHz, tempo de aquisição de 0,051 s e 2 s de atraso de relaxação.

3. Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

O catalisador básico CaO e o catalisador ácido de FCC são produtos comerciais e foram

caracterizados em outros trabalhos,^{9,10} sendo usados após secagem e/ou calcinação diretamente nos testes.

O catalisador ácido zeolítico HZSM-5 foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho visando o estudo da superfície externa e interna da zeólita (Figura 3).

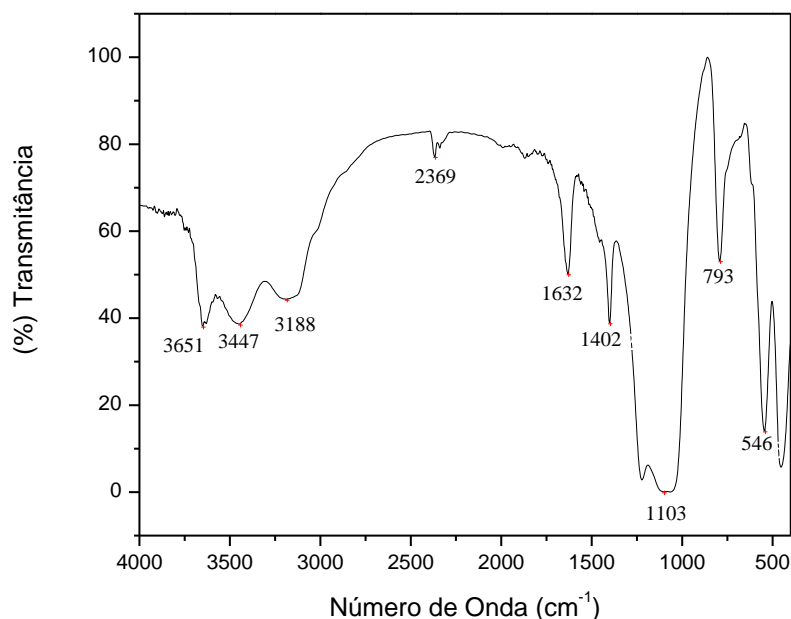


Figura 3. Espectro de infravermelho do catalisador HZSM-5

Observam-se bandas largas entre 1200 e 1100 cm^{-1} e bandas em torno de 450 cm^{-1} , que correspondem a vibrações internas dos tetraedros (TO_4 onde T = Si e Al). A banda próxima a 800 cm^{-1} pode ser atribuída tanto a vibrações internas como externas dos tetraedros. Além destas bandas, observa-se uma banda em torno de 550 cm^{-1} , atribuída a vibrações externas dos tetraedros. Esta banda, sensível à estrutura do aluminossilicato, indica a presença de anéis de cinco membros, típicos da estrutura microporosa da HZSM-5. Frequentemente, a relação entre as

intensidades das bandas em torno de 550 cm^{-1} , sensível à estrutura e em torno de 450 cm^{-1} , independente da estrutura do aluminossilicato, é utilizada com medida da cristalinidade de zeólitas com estrutura HZSM-5. A amostra apresentou igualdade nesta relação, indicando que a zeólita HZSM-5 possui anéis de 3 a 5 membros incorporados nas paredes dos mesoporos. Já as bandas largas compreendidas entre 3000 e 3700 cm^{-1} são relativas ao grupo silanol e/ou grupo hidroxila (água fisisorvida).¹¹

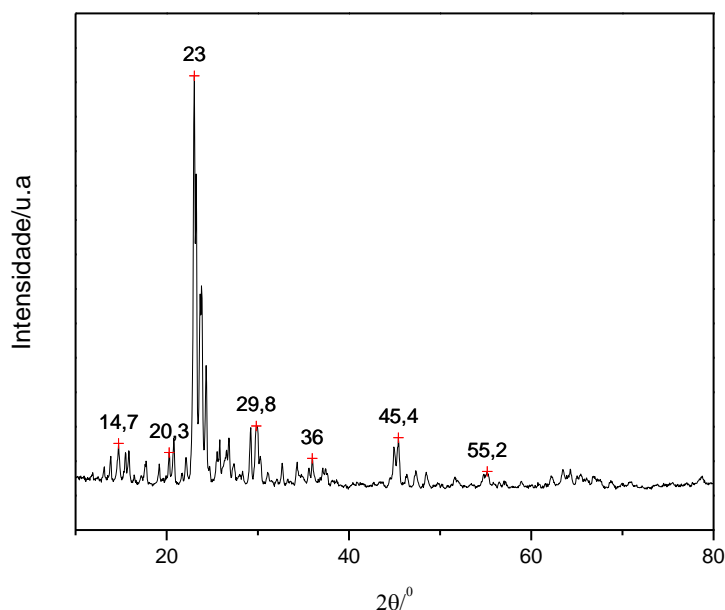


Figura 4. Difratoograma de raios X do catalisador HZSM-5 (assinalamentos referentes à ficha JCPDS 42-0305)

A Figura 4 apresenta o difratograma de raios X da zeólita HZSM-5. Os picos assinalados são característicos da HZSM-5 referentes à ficha (JCPDS 42-0305) e comprovam a identidade do material.

As medidas da área superficial, bem como os volumes de micro poros, tamanhos médios de poros e acidez dos catalisadores estão apresentados na Tabela 2.

A amostra de zeólita HZSM-5 apresenta área compatível com este tipo de material.⁹ A amostra de catalisador comercial de FCC apresenta uma área superficial e um volume de microporos bem menores que o da zeólita. Já o tamanho médio dos poros do catalisador de FCC é maior, em acordo com sua menor área superficial e com a literatura.¹²

Tabela 2. Análise textural e acidez dos catalisadores⁷

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Volume de microporos (cm^3/g)	Tamanho médio de poros (Å)	Acidez ($\mu mol/g$)
HZSM-5	243	0,11	18,9	4687
FCC	100	0,03	26,3	1491

Os resultados de DTP de amônia dos catalisadores mostrados na Tabela 2 indicam a presença de acidez muito mais acentuada na zeólita HZSM5. O perfil de dessorção da zeólita HZSM-5 apresentou dois picos, em acordo com o reportado na literatura.¹⁰ O primeiro, próximo a temperatura de 270 °C,

corresponde a sítios ácidos fracos, e o outro próximo a 510 °C, corresponde a sítios ácidos fortes. Já o catalisador de FCC apresenta um pico no intervalo de temperatura de 180 a 480 °C, indicando sítios de força ácida menor quando comparado ao catalisador HZSM5.⁷

Análise termogravimétrica

de resíduos de pneus de caminhão são mostrados na Figura 5.

Os resultados da análise termogravimétrica, ATG e DATG, da borracha

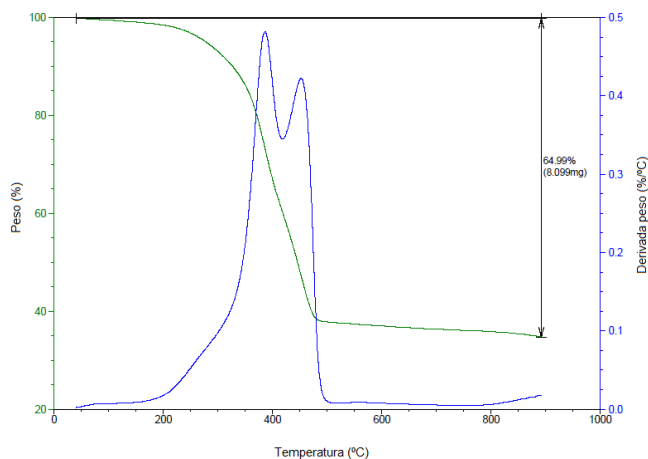


Figura 5. ATG e DATG da borracha de resíduos de pneus de caminhão

A curva termogravimétrica do resíduo de borracha de pneus indica uma perda de massa na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 500 °C, corresponde à decomposição térmica de seus polímeros constituintes. Em acordo com resultados reportados na literatura,^{14,15} observou-se duas decomposições distintas, mas com faixas de temperatura superpostas. A decomposição da borracha sintética ocorreria de 200 a 500 °C, enquanto que a decomposição da borracha natural ocorreria de 300 a 450 °C.¹⁵ A perda de massa total (até 900 °C) correspondeu a 65 % da massa original. O valor de 35 % restantes é compatível com as quantidades de carbono fixo e cinzas normalmente encontradas na decomposição dos pneus comerciais.^{5,16}

Pirólise Térmica - unidade de bancada

Uma primeira série de testes de pirólise térmica foi realizada utilizando o reator de bancada. Nesta série foram testados dois

tipos de pneus de automóveis e um de caminhões. Nesta série preliminar, a temperatura de pirólise utilizada foi de 450 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo na temperatura de teste de 30 min. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para esta série preliminar.

Os resultados foram muito próximos para os três tipos de pneus avaliados, com cerca de 40 % de fração sólida, 50 % de fração líquida e 10 % de gases. O resultado de 40 % obtido para a fração sólida é um pouco maior que o 35 % obtido na análise termogravimétrica (Figura 5) e por Aguado e colaboradores.⁵ Atribui-se esta diferença a menor temperatura de teste utilizada (475 frente a 500 °C) e possíveis problemas de transferência de calor nas unidades usadas (leito fixo frente a leito de jorro). Mesmo assim, a quantidade de fração líquida, foco deste trabalho, foi bastante significativa indicando um bom potencial para a obtenção de combustíveis ou produtos químicos a partir da pirólise de resíduos de borracha de pneus.

Tabela 3. Frações obtidas na pirólise térmica de bancada de resíduos de borracha de diferentes tipos de pneus (taxa de 10 °C/min)

Pneu	T (°C)	Tempo (min)	Fração Sólida (%)	Fração Líquida (%)	Gases (%)
caminhão	450	30	40,9	51,6	7,5
caminhão	475	30	40,2	49,3	10,5
caminhão	475	60	41,2	47,4	11,4
caminhão	475	90	41,7	48,1	10,2
auto fab. 1	450	30	40,1	48,6	11,3
auto fab. 2	450	30	39,9	46,1	14,0

Como os resultados foram muito semelhantes para os três tipos de pneus, por questões de disponibilidade, decidiu-se continuar os testes de pirólise apenas com os resíduos de borracha de pneus de caminhões.

Em outra série de testes, empregou-se a temperatura de 475 °C com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min e tempos na temperatura de teste de 30, 60 e 90 min. A Tabela 3 mostra as quantidades de frações sólida, líquida e gasosa obtidas.

Praticamente não se observou diferenças entre os resultados, tanto com relação as temperaturas como em relação aos tempos estudados. Os testes com 30 min a 450 e 475 °C apresentaram resultados muito próximos, com uma fração líquida um pouco maior (e uma fração gasosa um pouco menor) no teste a menor temperatura. Nos testes a 475 °C e diferentes tempos de reação, os resultados foram muito próximos, indicando que as faixas escolhidas para as duas variáveis são suficientes para transformar praticamente toda a carga inicial de borracha. Cabe destacar que estas condições levaram à produção de cerca de 50 % de fração líquida, foco principal deste trabalho. A partir destes resultados, adotou-se para os testes na unidade semi-

piloto a temperatura de 450 °C e o tempo de 30 min nesta temperatura.

Pirólise Térmica - unidade semi-piloto

Os resultados da pirólise de resíduo de borracha de pneus de caminhão em reator de aço semi-piloto são mostrados na Tabela 4. As reações foram realizadas seguindo os parâmetros determinados nos ensaios do reator de bancada. Para o cálculo das médias e desvios padrão foram realizadas um total de 7 testes. Este número elevado de testes permitiu a geração de uma quantidade considerável de fração líquida, necessária para posterior fracionamento por destilação e avaliação dos cortes obtidos.

Os testes na unidade semi-piloto renderam maiores quantidades de fração sólida e menores quantidades de fração líquida. É provável que estas diferenças sejam consequência de uma pior transferência de calor no sistema de maior dimensão (lembrando que a borracha não é boa condutora de calor). Os baixos valores de desvio padrão indicam uma boa reprodutibilidade dos testes.

Tabela 4. Frações obtidas na pirólise térmica semi-piloto de 750 g de resíduo de borracha de pneus de caminhão (taxa de 10 °C/min, 450 °C, 30 min).

	Fração Sólida	Fração Líquida	Gases
Média dos Resultados (g)	386,0 (51,4 %)	272,0 (36,3 %)	92,0 (12,3 %)
Desvio Padrão (g)	10,6	12,0	4,0

Em alguns testes, os gases não condensáveis gerados na unidade semi-piloto foram queimados diretamente em bico de Bunsen na saída para exaustão. Estes testes preliminares permitiram verificar que os gases são gerados praticamente durante todo o tempo a partir de temperaturas do reator acima de 400 °C e que são combustíveis. Esta observação é compatível com os resultados de Nisar e colaboradores¹⁷ que determinaram que os gases não condensáveis obtidos na pirólise de borracha de pneus são misturas de hidrocarbonetos C₁ a C₅.

Pirólise catalítica - unidade de bancada

Para os testes de pirólise catalítica em reator de bancada foram utilizadas duas classes de catalisadores, ácido e básico. O

óxido de cálcio foi utilizado como catalisador básico e os catalisadores de FCC e HZSM-5 foram utilizados como catalisadores ácidos. O catalisador básico foi utilizado também com objetivo sequestrar o enxofre presente na borracha vulcanizada dos pneus.¹⁶ Os resultados estão resumidos na Tabela 5.

Ao comparar com a pirólise térmica, observa-se que em presença de CaO ocorre um aumento significativo da quantidade de fração sólida (de 40,9 para 57,1 %) e consequente redução da fração líquida (de 51,6 para 29,5 %). Os resultados indicam que a adição de 10 % de CaO aparentemente piora as condições de troca térmica no reator, levando a uma pirólise incompleta da borracha inicial. Miandad e colaboradores¹⁶ obtiveram resultado semelhante utilizando Ca(OH)₂, com 55 % de resíduo sólido.

Tabela 5. Frações obtidas na pirólise catalítica de bancada de resíduo de borracha de pneus de caminhão com diferentes catalisadores (10 % de catalisador, taxa de 10 °C/min, 30 min, 450 °C)

Catalisador	Sólida (%)	Líquida (%)	Gasosa (%)	Enxofre na fração líquida (%)
Térmica	40,9	51,6	7,5	0,77
CaO	57,1	29,5	12,7	0,58
HZSM-5	52,5	43,1	4,4	NA
FCC	48,4	40,4	11,2	NA

NA: não analisado

Com relação à capacidade de sequestro de enxofre durante a pirólise, a presença de CaO levou a uma redução modesta, mas significativa, da quantidade de enxofre na

fração líquida de 0,77 para 0,58 %, uma redução de 24 %.

De forma semelhante, os resultados obtidos com os catalisadores ácidos mostram

um aumento da fração sólida e uma redução da fração líquida. Mais uma vez, é possível que a presença de 10 % de catalisador leve a uma pior transferência de calor no meio e a uma pirólise incompleta. Cabe lembrar que todos os catalisadores testados são compostos de materiais refratários. Com relação à produção de gases, esperava-se uma maior produção com o uso da zeólita HZSM5, mais ácida. No entanto, a produção de gases no teste com a zeólita foi mais baixa do que aquela verificada na pirólise térmica. Por outro lado, o uso do catalisador de FCC, menos ácido, levou a um aumento da produção de gases. Esta aparente contradição pode ser explicada pelo maior tamanho dos poros do catalisador de FCC; os sítios seriam menos ácidos porém mais acessíveis do que aqueles da zeólita HZSM5.¹²

Caracterização da fração líquida bruta da pirólise térmica

A Figura 6 apresenta o espectro IV da fração líquida bruta obtida na pirólise térmica de resíduo de borracha de pneus de caminhão. São visíveis na região de baixas frequências, várias bandas correspondentes a sistemas aromáticos com diversos graus de substituição: 690, 745 e 1028 cm^{-1} provavelmente de anéis benzênicos monossustituídos. As bandas no entorno de 810 e 860 cm^{-1} podem ser atribuídas a anéis benzênicos dissubstituídos, podendo aparecer também em sistemas condensados de anéis aromáticos com outros tipos de substituição, juntamente com uma banda em 765 cm^{-1} . Todas as bandas anteriores, excetuando-se a de 1028 cm^{-1} corresponderiam a vibração C-H fora dos planos aromáticos.¹⁸

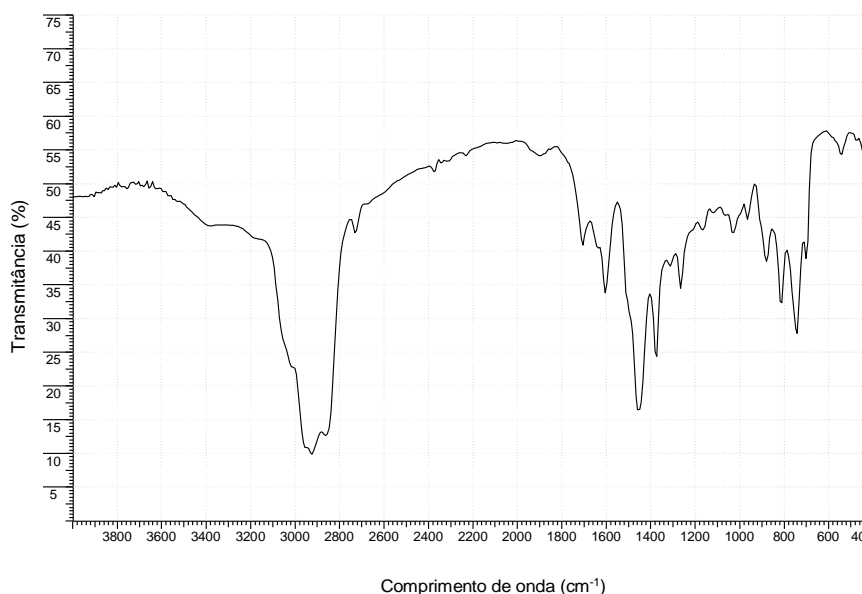


Figura 6. Espectro de infravermelho da fração líquida bruta da pirólise térmica (taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 450 $^{\circ}\text{C}$, 30 min)

Bandas relativas ao grupo metileno podem ser identificadas: estiramento assimétrico em torno de 2915 cm^{-1} ; estiramento simétrico em torno de 2845 cm^{-1} e deformação em torno de 1440 cm^{-1} . As estruturas mais prováveis para o grupo metileno seriam do tipo $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-R}_{\text{al}}$ ou $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-C}_{\text{ar}}$, onde R_{al} é um grupo hidrocarboneto alifático e C_{ar} é um átomo que pertence a um anel aromático.¹⁸

O estiramento vibracional C-H entre 2800 e 3000 cm^{-1} e deformação vibracional entre 1350 e 1475 cm^{-1} indicam a presença de carbonos sp^3 , característicos de alcanos. Bandas de absorção entre 1575 e 1675 cm^{-1} representam estiramento vibracional de alquenos e aromáticos. Já as bandas entre 860 e 720 cm^{-1} estão relacionadas a aromáticos mono ou dissubstituídos.¹⁸

Caracterização dos cortes da fração líquida bruta da pirólise térmica

A fração líquida bruta obtida da pirólise térmica de resíduos de borracha de pneus de caminhão foi fracionada em três faixas de temperatura (até 190 °C; de 190 a 230 °C e acima de 230 °C). Estas frações são próximas às faixas de destilação da gasolina, querosene e óleo diesel, respectivamente.

Os espectros de infravermelho e de RMN das três frações mostram perfis muito parecidos. Assim, apenas os espectros obtidos

para a fração mais leve (até 190 °C) serão apresentados e discutidos aqui.

A Figura 7 mostra o espectro de infravermelho da fração até 190 °C. Comparando com o espectro da fração líquida bruta (Figura 6), não se observa diferenças significativas. Foram identificadas basicamente as mesmas bandas relativas a estiramentos e deformações vibracionais indicando a presença de alcanos, alcenos e aromáticos.

As Figuras 8 e 9 apresentam os resultados da análise por RMN de ^1H e ^{13}C da fração mais leve, respectivamente.

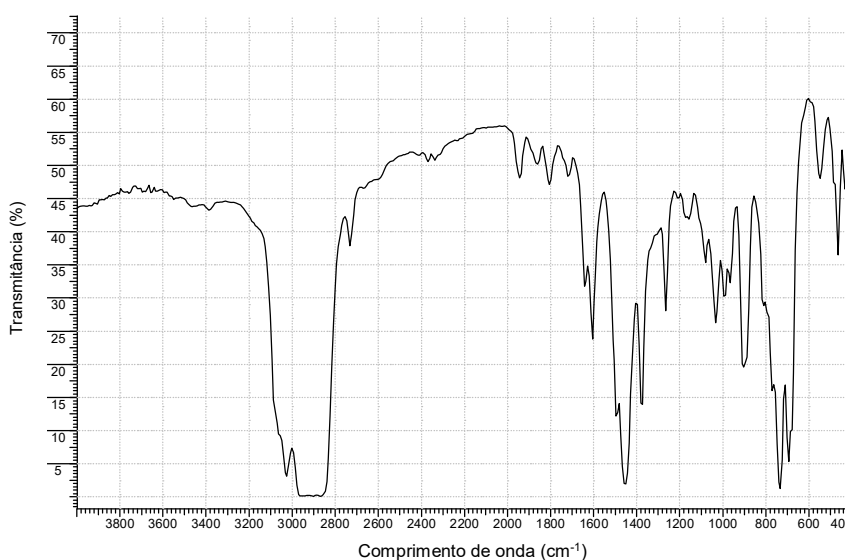


Figura 7. Espectro de infravermelho da fração destilada até 190 °C da pirólise térmica de resíduos de borracha de pneus de caminhão.

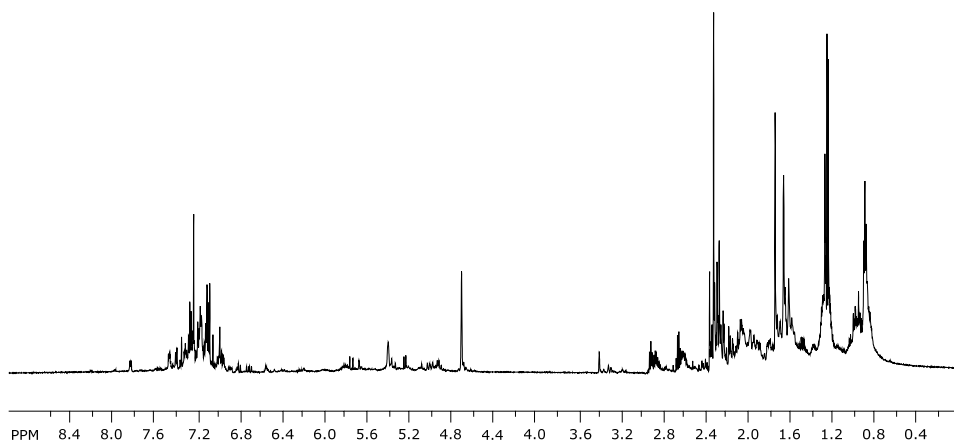


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H da fração destilada até 190 °C da pirólise térmica de resíduos de borracha de pneus de caminhão

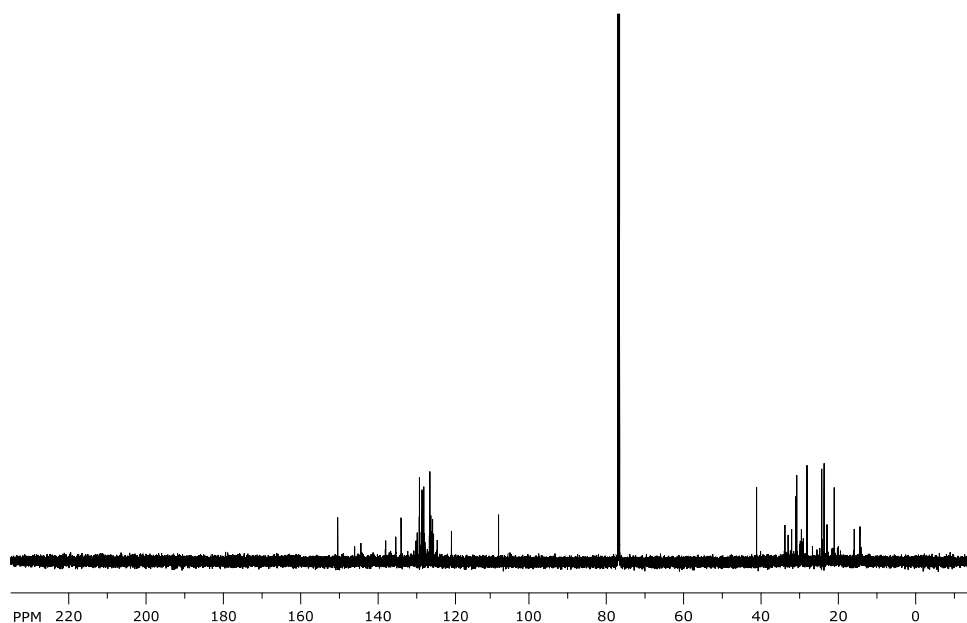


Figura 9. Espectro de RMN de ^{13}C da fração destilada até 190 °C da pirólise térmica de resíduos de borracha de pneus de caminhão

Confirmando as análises por IV, os espectros de RMN indicam a presença de alcanos, alcenos e aromáticos. No espectro de ^1H observa-se uma quantidade importante de hidrogênios em carbonos alifáticos ligados a outros carbonos alifáticos (deslocamentos químicos de 0,40 a 1,70 ppm) e a carbonos alifáticos vizinhos a grupos aromáticos ou alcenos (1,80 a 3,30 ppm). Verifica-se ainda presença de hidrogênio olefínicos (4,50 a 6,50 ppm) e aromáticos (6,50 a 8,00 ppm). De

forma análoga, o espectro de RMN de ^{13}C indica a presença de carbonos alifáticos (deslocamentos químicos de 10,0 a 40,0 ppm), de alcenos e de aromáticos (de 110,0 a 150,0 ppm).¹⁸

A fração líquida bruta e os cortes da destilação foram analisadas ainda quanto às suas densidades e viscosidades. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 6.

Tabela 6. Densidades (20 °C) e viscosidades (40 °C) da fração líquida bruta e dos cortes destilados da pirólise térmica de resíduos de borracha de pneus de caminhão

Corte	% volumétrico	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (mm ² /s)
Produto bruto	-	0,911	1,77
< 190°C	28,7	0,834	0,77
190-230°C	16,7	0,861	1,21
>230°C	54,6	0,945	6,32

Ramirez-Canon e colaboradores⁴ encontraram resultados semelhantes para um óleo de pirólise bruto obtido a 450 °C, a saber,

densidade de 0,83 g/cm³ e viscosidade a 40 °C de 1,59 cSt. A simplicidade do dispositivo de destilação não permitiu separar o produto

bruto em cortes nas mesmas faixas de destilação dos derivados de petróleo, sendo as faixas obtidas apenas próximas às faixas da gasolina, querosene e óleo diesel. No entanto, os valores obtidos para densidade e viscosidade são próximos aos valores típicos para estes derivados, como, por exemplo, 0,82 a 0,88 g/cm³ de densidade e de 2 a 5 mm²/s de viscosidade para o óleo diesel.¹⁹ Estes valores próximos seriam então um bom indicativo do potencial de uso da fração líquida como combustível. Cabe ainda destacar que os três cortes foram recuperados em percentagens significativas, indicando que

os componentes da fração líquida bruta estão distribuídos ao longo da faixa de destilação (e, conseqüentemente, de peso molecular).

Caracterização da fração sólida da pirólise térmica

O espectro de IV obtido para a amostra da fração sólida obtida na pirólise térmica de resíduos de borracha de pneus de caminhão é mostrado na Figura 10.

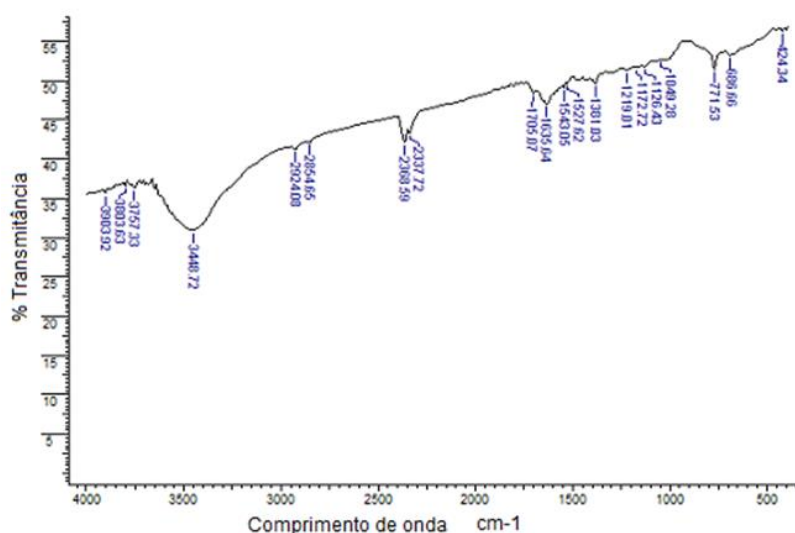


Figura 10. Espectro de infravermelho da fração sólida da pirólise térmica de resíduos de borracha de pneus de caminhão

O espectro mostra uma banda larga na região próxima a 3440 cm⁻¹, referente à água adsorvida no KBr usado na preparação da pastilha. Essa banda pode sobrepor outras referentes à ligação O-H de grupos fenólicos, por exemplo. Peña e colaboradores^{20,21} observaram uma banda de absorção entre 1735 e 1700 cm⁻¹ para materiais semelhantes aos utilizados nesse estudo. Segundo estes autores, isso indica a presença de estruturas poli aromáticas que apresentam grupos acila, tais como as lactonas. Compostos carbonílicos também podem ser encontrados na região de

1150 a 1300 cm⁻¹. A banda em 1635 cm⁻¹ expressa a deformação angular dos grupos OH da água adsorvida fisicamente.

A Figura 11 mostra o espectro de RMN de ¹³C da fração sólida obtida. O espectro mostra um pico acentuado com deslocamento químico em torno de 130 ppm. Esta faixa de deslocamento é típica de carbonos com dupla ligação e carbonos de cadeias aromáticas, consistente com estrutura de carbono pirolítico.²² Esta estrutura é compatível com o negro de fumo usado como carga nos pneus.

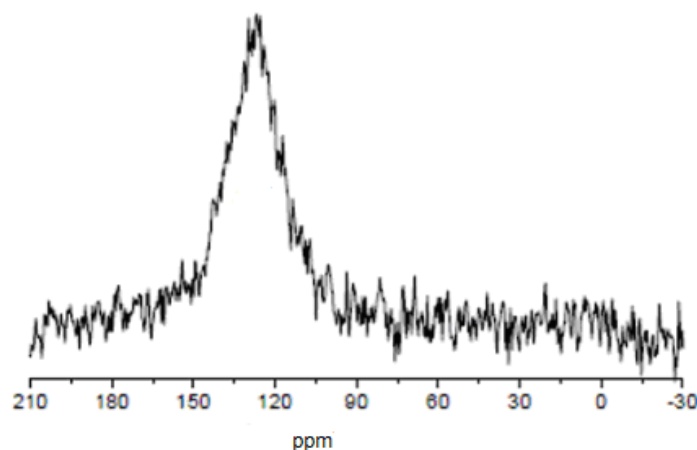


Figura 11. Espectro de RMN de ^{13}C da fração sólida da pirólise térmica de resíduos de borracha de pneus de caminhão.

4. Considerações Finais

Os resultados confirmam a adequação do processo de pirólise para a transformação de resíduos de borracha de pneus em produtos com potencial valor comercial. As principais variáveis do processo foram a temperatura de pirólise e o tempo de reação. O uso de catalisadores pode direcionar a produção de maiores quantidades de fração gasosa e, principalmente, de fração líquida.

Os gases gerados são combustíveis e podem ser utilizados para a geração de calor no próprio processo, a fração líquida, representando cerca de 50 % da massa original de resíduo, é composta basicamente por hidrocarbonetos e pode ser de interesse tanto da indústria química como da indústria de combustíveis, e a fração sólida é composta basicamente pelo negro de fumo usado como carga na borracha dos pneus e poderia ser reaproveitada tal qual na própria fabricação de pneus ou de outros artefatos de borracha.

Novos estudos serão realizados com foco na melhor caracterização da fração líquida obtida com e sem uso de catalisadores, possibilitando a identificação de novos usos para a fração e alguns de seus constituintes majoritários.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Quek, A.; Balasubramanian, R.; Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals - A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, *101*, 1 [CrossRef]
- Martínez, J. D.; Puy, N.; Murillo, R., García, T.; Navarro, M. V.; Mastral, A. M.; Waste tyre pyrolysis - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *23*, 179 [CrossRef]
- Página da empresa Reciclanip <www.reciclanip.org.br>. Acesso em: 16 abril de **2018**
- Ramirez-Canon, A.; Muñoz-Camelo, Y. F.; Singh, P. Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream. *Environments* **2018**, *5*, 72. [CrossRef]
- Aguado, R.; Arrizabalaga, A.; Arabiourrutia, M.; Lopez, G.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Principal component analysis for kinetics scheme proposal in the thermal and catalytic pyrolysis of waste tyres. *Chemical Engineering Science* **2014**, *9*, 17 [CrossRef]

- ⁶ Choi, G.G.; Jung, S.H.; Oh, S.J.; Kim, J.S.; Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char. *Fuel Processing Technology* **2014**, *123*, 57 [[CrossRef](#)]
- ⁷ Song, Z.; Liu, L.; Yang, Y.; Sun, J.; Zhao, X.; Wang, W.; Mao, Yuan, X.; Wang, Q. Characteristics of limonene formation during microwave pyrolysis of scrap tires and quantitative analysis. *Energy* **2018**, *142*, 953. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Lhamas, D. E. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, 2013. [[Link](#)]
- ⁹ Otz, E. P.; *Tese de Doutorado*, Instituto Militar de Engenharia, 2010.
- ¹⁰ Ratton, A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto Militar de Engenharia, 2012.
- ¹¹ Sang, S.; Chang, F.; Liu, Z.; He, C.; He, Y.; Xu, L.; Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. *Catalysis Today* **2004**, *729*, 34. [[Link](#)]
- ¹² Sadeghbeigi, R.; *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, 3a. ed., Elsevier: Nova Iorque, 2012.
- ¹³ Jin, L.; Hu, H.; Zhu, S.; Ma, B.; An improved dealumination method for adjusting acidity of HZSM-5. *Catalysis Today* **2010**, *207*, 11. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Williams, P. T.; Besler S.; Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel* **1995**, *74*, 1277. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Seidelt S.; Müller-Hagedorn M.; Bockhorn H.; Description of tire pyrolysis by thermal degradation behavior of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2006**, *75*, 11. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Miandad, R.; Barakat, M. A.; Rehan, M.; Aburizaiza, A. S.; Gardy, J.; Nizami, A. S. Effect of advanced catalysts on tire waste pyrolysis oil. *Process Safety and Environmental Protection* **2018**, *116*, 542. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Nisar, J.; Ali, G.; Ullah, N.; Awan I. A.; Iqbal, M.; Shah, A.; Sirajuddin; Sayed, M.; Mahmood, T.; Khan, M. S. Pyrolysis of waste tire rubber: Influence of temperature on pyrolysates yield. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6*, 3469. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Crews, P.; Rodríguez, J.; Jaspars, M.; *Organic Structure Analysis*, Oxford University Press: Oxford, 1998.
- ¹⁹ Farah, M. A.; *Petróleo e seus derivados*, LTC: Rio de Janeiro, 2013.
- ²⁰ Peña, J. M.; Allen, N. S.; Edge, M.; Liauw, C. M.; Valange, B. The use of microwave and FTIR spectroscopy for the characterisation of carbon blacks modified with stabilisers. *Polymer and Degradation Stability* **2001**, *74*, 1. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Peña, J. M.; Allen, N. S.; Edge, M.; Liauw, C. M.; Valange, B. Factors affecting the adsorption of stabilisers on to carbon black (flow micro-calorimetry studies) 4. Secondary antioxidants. *Polymer and Degradation Stability* **2001**, *72*, 31. [[CrossRef](#)]
- ²² Darmstadt, H.; Roy, C.; Kaliaguine, S.; Xu, G.; Auger, M.; Tuel, A.; Ramaswamy, V. Solid state C-NMR spectroscopy and XRD studies of commercial and pyrolytic carbon blacks. *Carbon* **2000**, *38*, 1279. [[CrossRef](#)]