

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PNEUS E RESINA POLIMÉRICA**  
**PRESENTE NA AREIA DE FUNDIÇÃO EM UM REATOR DE LEITO**  
**FLUIDIZADO**

**Daniele Perondi**

Caxias do Sul, 2013.

**Daniele Perondi**

**CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PNEUS E RESINA POLIMÉRICA  
PRESENTE NA AREIA DE FUNDIÇÃO EM UM REATOR DE LEITO  
FLUIDIZADO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, orientada pelo prof. Dr. Marcelo Godinho e co-orientada pela prof<sup>a</sup>. Dra. Aline Dettmer.

Caxias do Sul, 2013.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

P453c Perondi, Daniele, 1986-

Co-pirólise de resíduos de pneus e resina polimérica presente na areia de fundição em um reator de leito fluidizado / Daniele Perondi. - 2013.  
89 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2013.

Apresenta bibliografia.

“Orientação: Prof. Dr. Marcelo Godinho, co-orientação: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Aline Dettmer.”

1. Borracha sintética. 2. Pirólise. 3. Reações químicas. I. Título.

CDU 2.ed.: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Borracha sintética
2. Pirólise
3. Reações químicas

678.7  
66.092-977  
66.09

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário  
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974

Daniele Perondi

**CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PNEUS E RESINA  
POLIMÉRICA PRESENTE NA AREIA DE FUNDIÇÃO EM UM  
REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

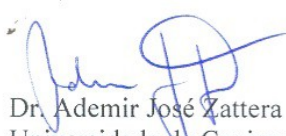
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.


Caxias do Sul, 30 de Abril de 2013.

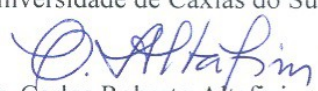
Banca Examinadora:

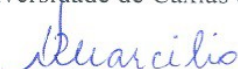
  
Dr. Marcelo Godinho (Orientador)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dra. Aline Dettmer (co-orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dr. Ademir José Zattera  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dra. Camila Baldasso  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dr. Carlos Roberto Altafini  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dr. Nilson Romeu Marcilio  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
Sistema de Bibliotecas

## **TRABALHOS REALIZADOS**

### **TRABALHOS EM CONGRESSOS:**

PERONDI, D; BROETTO, C.C.; GODINHO, M.; DETTMER, A. Degradação térmica de resíduos de fundição: Determinação os parâmetros cinéticos da reação de pirólise. IN: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19, 2012, Búzios.

BROETTO, C.C.; PERONDI, D.; DETTMER, A.; GODINHO, M. Caracterização e determinação da cinética do capim elefante. IN: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 20, 2012, Joinville.

### **ARTIGO PUBLICADO:**

PERONDI, D.; BROETTO, C.C.; DETTMER, A.; WENZEL, B.M.; GODINHO, M. Thermal decomposition of polymeric resin  $[(C_{29}H_{24}N_2O_5)_n]$ : kinetic parameters and mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p. 2110-2117, 2012.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que me incentivaram e me apoiaram durante estes dois anos de trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Godinho, pelas inúmeras horas de dedicação, pela confiança depositada desde o início deste trabalho e principalmente pela paciência em todos os momentos que necessitei de seu auxílio. Sempre lembrarei do senhor como um grande mestre.

A minha co-orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra Aline Dettmer, por todas as considerações e principalmente pela dedicação para que tudo sempre ocorresse da melhor maneira possível. Acredito que nada acontece por acaso, e também não foi por acaso que você iniciou suas atividades na Universidade de Caxias do Sul tendo como desafio a co-orientação deste trabalho. Serei eternamente grata por tudo.

Ao Laboratório de Engenharia Mecânica, Laboratório de Vidrarias e Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, nas pessoas dos funcionários Luciano Traiber, Danilo Gobbi e Damiani Paludo Budcke, pela competência e profissionalismo demonstrados.

A empresa Farina Componentes Automotivos por ceder às amostras de areia de fundição e pelo apoio durante a execução deste trabalho.

A empresa Borrachas Planalto por ceder às amostras de pó de borracha.

Aos mestrandos Caroline Casagrande Broetto, André Luis Neckel e Matheus Vinícius Gregory Zimmermann e também, a bolsita de iniciação científica Karina Berwig. Agradeço em especial a cada um pelo carinho recebido e pelo interesse constante em ajudar.

Aos meus pais Laurindo Perondi e Marinez Grando Perondi por sempre acreditarem em meus sonhos e por me incentivarem em mais esta etapa.

Ao meu noivo Deivid Ciepielewski, por todas as horas de verdadeiro companheirismo e por sempre me apoiar.

Ao médico oftalmologista Vinícius Carmelo Campos Caldeira, pelo incentivo financeiro e por acreditar em minha capacidade, desde o início de minha graduação.

*“O homem não teria alcançado o possível se, repetidas vezes, não tivesse tentado o impossível.”*

*Max Weber*

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....	18
3.1 Areia de fundição.....	18
3.2 Resina polimérica presente na AIR.....	20
3.3 Técnicas de tratamento para a AIR.....	21
3.4 Processos Termoquímicos.....	22
3.4.1 Pirólise.....	23
3.5 Reatores Químicos.....	24
3.5.1 Leito Fluidizado.....	24
3.6 Pneus.....	27
3.6.1 Pirólise de pneus.....	28
3.7 Parâmetros cinéticos do processo de pirólise.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Materiais.....	39
4.2 Métodos.....	41
4.2.1 Metodologia para caracterização dos materiais.....	41
4.2.2 Análise térmica (TGA/DTG).....	44
4.2.3 Reator de leito fluidizado.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1 Caracterização das Borrachas.....	54
5.1.1 Análise Imediata.....	54
5.1.2 Análise Elementar.....	56
5.1.3 Poder Calorífico.....	58
5.2 Caracterização do Leito.....	60
5.2.1 Concentração de fenol.....	60
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
5.3 Caracterização da Resina Polimérica.....	62
5.3.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	62
5.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise da resina polimérica.....	63
5.4 Produtos da co-pirólise.....	74
6 CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS.....	84



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo entre os processos termoquímicos. ....	23
Tabela 2: Principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais. ....	23
Tabela 3: Rendimento dos produtos da pirólise. ....	30
Tabela 4: Valores de poder calorífico dos produtos da pirólise. ....	31
Tabela 5: Grupos funcionais relacionados aos compostos. ....	32
Tabela 6: Comparativo dos grupos funcionais relacionados aos compostos para os diferentes autores. ....	33
Tabela 7: Mecanismos comumente usados para decomposição térmica de sólidos. ....	36
Tabela 8: Expoente cinético ( $\alpha_p^\infty$ ) para diferentes mecanismos de reação. ....	38
Tabela 9: Normas utilizadas nas análises elementar, imediata e poder calorífico. ....	43
Tabela 10: Análise imediata das duas amostras de pó de borracha comparada a outros autores. ....	55
Tabela 11: Análise elementar das duas amostras de borracha comparada a outros autores. ....	57
Tabela 12: Poder Calorífico comparado a outros autores. ....	59
Tabela 13: Concentração de fenóis presente na AIR antes dos ensaios de co-pirólise. ....	60
Tabela 14: Temperaturas máximas nas três regiões. ....	63
Tabela 15: Conversões preditas ( $\alpha$ ) para os diferentes mecanismos de reação. ....	66
Tabela 16: Valores dos desvios para os mecanismos F1, F2, D3 e R3 para as diferentes temperaturas. ....	67
Tabela 17: Desvios calculados utilizando a constante da taxa de reação média ( $\alpha < 0.8$ ). ....	68
Tabela 18: Constante da taxa de reação média para as diferentes temperaturas ( $\alpha < 0.8$ ). ....	68
Tabela 19: Coeficientes de Correlação ( $R^2$ ) para os mecanismos avaliados nas diferentes taxas de aquecimento na Terceira Região. ....	69
Tabela 20: Ordens de reação para as diferentes taxas de aquecimento. ....	70
Tabela 21: Valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial obtidos utilizando diferentes métodos de ajuste. ....	71
Tabela 22: Desvios para os métodos não-isotérmicos nas três regiões. ....	73
Tabela 23: Concentração de fenóis na AIR após a co-pirólise com a borracha PLABOR 100/420. ....	75
Tabela 24: Concentração de fenóis na AIR após a co-pirólise com a borracha PLABOR 600. ....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Componentes de um molde de areia. ....	18
Figura 2: Monômero precursor da resina polimérica. ....	20
Figura 3: Esquema reacional de polimerização da resina fenólica. ....	20
Figura 4: Regimes de fluidização de sólidos (GOULART,1999). ....	25
Figura 5: Poros presentes no <i>char</i> produzido por López <i>et al.</i> (2010). ....	34
Figura 6: Materiais utilizados no desenvolvimento do presente trabalho. ....	39
Figura 7: Borracha PLABOR. (a) 100/420; (b) 600. ....	40
Figura 8: AIR utilizada como suporte do leito fluidizado. ....	40
Figura 9: Resina polimérica. ....	41
Figura 10: Caracterização dos materiais. ....	42
Figura 11: Caracterização dos produtos de pirólise em leito fluidizado. ....	44
Figura 12: Balança Termogravimétrica utilizada nos ensaios. ....	45
Figura 13: Reator de leito fluidizado utilizado nos experimentos. ....	46
Figura 14: Painel de controle para ajuste de temperaturas. ....	47
Figura 15: Reator de leito fluidizado com sistema de aquecimento. ....	47
Figura 16: Termopares do reator de pirólise. ....	48
Figura 17: Controlador utilizado para o controle da vazão nos ensaios. ....	48
Figura 18: Desenho esquemático de um borbulhador. ....	49
Figura 19: (a) Conexão entre o <i>freeboard</i> e o primeiro borbulhador. (b) Borbulhador de aço inox 304 e conexão. ....	50
Figura 20: Sistema de condensação utilizado nos experimentos. ....	50
Figura 21: Borbulhadores evidenciando a formação dos gases de pirólise. ....	51
Figura 22: (a) Início do processo de destilação. (b) Formação do destilado. ....	52
Figura 23: (a) e (c) MEV dos grãos de areia sem a presença da resina polimérica. (b) e (d) MEV dos grãos de areia com a presença da resina polimérica. ....	61
Figura 24: FTIR da resina polimérica a diferentes temperaturas e do <i>char</i> formado na temperatura de 653 K. ....	62
Figura 25: DTG da resina polimérica obtida nas diferentes taxas de aquecimento (10, 25 e 50 K.min <sup>-1</sup> ) no intervalo de temperatura entre 298 e 1073 K. ....	63
Figura 26: Variação da constante da taxa de reação para os diferentes mecanismos na temperatura de 573 K. ....	64
Figura 27: Função Y( $\alpha$ ) normalizada para a temperatura de 573 K. ....	65
Figura 28: Função Z ( $\alpha$ ) normalizada para a temperatura de 573 K. ....	65
Figura 29: Valores preditos e experimentais na temperatura de 573 K. ....	66
Figura 30: Comportamento da constante da taxa de reação para as diferentes ordens de reação na temperatura de 573 K. ....	68
Figura 31: Diferentes mecanismos testados para o método de Coats-Redfern, na taxa de aquecimento de 15 K.min <sup>-1</sup> . ....	69
Figura 32: Dados experimentais e preditos para a taxa de aquecimento de 15 K. min <sup>-1</sup> : (a) R <sub>1</sub> , (b) R <sub>2</sub> e (c) R <sub>3</sub> . ....	73
Figura 33: AIR utilizada nos ensaios de co-pirólise. ....	74
Figura 34: MEV do sólido removido do leito após o processo de pirólise (aumento de 100x). .....	76
Figura 35: MEV do <i>char</i> obtido pela co-pirólise da AIR com Borracha PLABOR 100/420 com um aumento de 500x. ....	77
Figura 36: MEV produzido pela co-pirólise da AIR com Borracha PLABOR 600 obtido com um aumento de 500x. ....	77

Figura 37: Amostra de óleo de pirólise na presença de álcool isopropílico.....	78
Figura 38: Óleo pirolítico após a destilação (PLABOR 100/420 e PLABOR 600).....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A, fator pré-exponencial.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AIR, areia impregnada com resina.

ANIP, Associação da Indústria Brasileira de Pneus.

ASTM, do inglês, American Society for Testing and Materials.

AV, areia verde.

A2, mecanismo proposto por Avrami-Erofeev de ordem 2.

A3, mecanismo proposto por Avrami-Erofeev de ordem 3.

$\alpha$ , conversão ou fração de material pirolisado.

$\alpha_{\text{calc}}$ , dados preditos.

$\alpha_{\text{exp}}$ , dados experimentais.

$\alpha_p^\infty$ , expoente cinético.

b.c.r, base como recebida.

$\beta$ , taxa de aquecimento.

CHNS, análise elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre.

CIENTEC, Fundação de Ciência e Tecnologia.

CR, Coats-Redfern.

D2, equação de Valensi de ordem 2.

D3, equação de Valensi de ordem 3.

$d_p$ , diâmetro médio das partículas.

$E_a$ , energia de ativação aparente.

$\epsilon_f$ , porosidade do leito, na condição de fixo.

$\epsilon_{mf}$ , porosidade do leito nas condições de mínima fluidização.

FTIR, do inglês, Fourier Transform InfraRed.

$F_n$ , mecanismo de ordem n.

F1, mecanismo de primeira ordem.

F2, mecanismo de segunda ordem.

g, aceleração da gravidade.

$H_f$ , altura do leito fixo.

$H_{mf}$ , altura do leito nas condições de mínima fluidização.

k, constante da taxa de reação.

$\bar{k}$ , média da constante de reação.

LAPAM, Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais da Universidade de Caxias do Sul.

$m_i$ , massa inicial.

$m_t$ , massa a qualquer tempo.

$m_f$ , massa final.

MT, Mac Callum- Tanner.

$n$ , ordem da reação.

NR, Norma Brasileira.

$\Phi$ , esfericidade das partículas do leito.

$p(u)$ , integral da temperatura de Arrhenius.

$\rho_s$ , massa específica do sólido que compõe o leito.

$\rho_g$ , massa específica do fluido.

$R$ , constante dos gases.

$R_1$ , primeira região.

$R_2$ , segunda região.

$R_3$ , terceira região.

$R_2$ , mecanismo “*Contracting Sphere*”.

$R^2$ , coeficiente de correlação.

$R_3$ , mecanismo “*Contracting Cylinder*”.

$S_D$ , desvio em relação aos dados experimentais.

$T$ , temperatura absoluta.

$T^*$ , temperatura onde a taxa de reação é máxima, associado ao modelo de Coats & Redfern.

$T_{max}$ , temperatura onde a taxa de reação é máxima, associado ao modelo de Van Krevelen.

TGA, do inglês, Thermogravimetric Analysis.

UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais.

$\mu_g$ , viscosidade dinâmica do fluido.

$U_{mf}$ , velocidade mínima de fluidização.

$U_{sg}$ , velocidade superficial do agente de fluidização.

VK, Van Krevelen.

$Z$ , número de dados experimentais.

## RESUMO

O aproveitamento de pó de borracha oriundo de pneus por meio da sua conversão térmica, agregando-lhe valor econômico através de seus produtos de pirólise, pode representar uma solução para o problema ambiental de descarte deste resíduo. Na indústria de fundição são gerados dois tipos de areia: areia impregnada com resina (AIR) e areia verde (AV), sendo a primeira classificada como resíduo perigoso, dependendo da concentração de fenol nela contida. No presente trabalho são abordados dois resíduos industriais (pneu e AIR), de maneira a propor uma solução através do processo de co-pirólise em um reator de leito fluidizado. As amostras foram submetidas a vários ensaios de caracterização. A AIR foi caracterizada a partir da determinação da concentração de fenol e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A resina polimérica foi submetida a ensaios de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e as amostras de pneu (pó de borracha) foram caracterizadas através das análises elementar (CHNS) e imediata, além do poder calorífico superior. Os parâmetros cinéticos da reação de pirólise da resina polimérica incorporada a AIR foram determinados através de análise térmica (TGA / DTG) sob condições isotérmicas e não-isotérmicas. O triplete cinético (Energia de Ativação, Fator pré-exponencial e mecanismo de reação) foi avaliado pelos métodos de Coats-Redfern, MacCallum-Tanner e van Krevelen. A análise térmica indicou que a degradação da resina polimérica ocorre em três fases distintas. Sob condições isotérmicas a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ) foram determinados como sendo  $61,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $3,13.10^2 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Sob condições não-isotérmicas a cinética da pirólise da resina polimérica na região de maior perda de massa pode ser descrita pelo mecanismo  $F_n$ , para conversões abaixo de 0,8 e por um processo de difusão (D3) para as conversões acima de 0,8. A co-pirólise das amostras de pneu (PLABOR 100/420 e PLABOR 600) e da resina polimérica presente na AIR foi realizada em um reator de leito fluidizado sob atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ). Para realização dos experimentos foi utilizada uma vazão de nitrogênio de  $0,70 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Seis borbulhadores foram utilizados para a condensação do óleo produzido no processo. O óleo e o *char* obtidos a partir da pirólise foram caracterizados. Os principais componentes presentes no óleo pirolítico foram determinados através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FITR), enquanto a morfologia do *char* foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). No estudo da co-pirólise, observou-se que o processo é eficiente para a remoção da resina polimérica contida na areia de fundição, pois houve redução do teor de fenol após a reação. Observou-se um rendimento de  $0,46 \text{ L/kg}$  de pneu (base úmida) para o ensaio de co-pirólise com a borracha PLABOR 100/420 e de  $0,78 \text{ L/kg}$  de pneu (base úmida) para o ensaio com a borracha PLABOR 600, além de  $10,16 \text{ g}$  de *char* no ensaio com a borracha PLABOR 100/420 e  $12,83 \text{ g}$  no ensaio com a borracha PLABOR 600 para cada  $50 \text{ kg}$  de borracha alimentada.

**Palavras-chave:** pó de borracha, resina polimérica, pirólise e cinética heterogênea.

## ABSTRACT

The use of rubber powder coming from tires through its thermal conversion, adding economic value to it through their pyrolysis products may represent a solution to the environmental problem of disposal of this waste. Two types of sand are generated in the foundry industry: sand impregnated with resin (AIR) and green sand (AV), the first being classified as hazardous waste, depending on the concentration of phenol therein. In this paper we addressed two industrial waste (tire and AIR), in order to propose a solution through co-pyrolysis in a fluidized bed reactor. The samples were subjected to several characterization tests. The AIR was characterized by determining the concentration of phenol and by Scanning Electron Microscopy (SEM). The polymeric resin was subjected to tests Spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR) and rubbers were characterized by elemental analysis (CHNS) and immediately beyond the lower heating value. The kinetic parameters of the reaction pyrolysis of polymeric resin embedded in sand were determined by thermal analysis (TGA / DTG) under isothermal and non-isothermal. The kinetic triplet (activation energy, pre-exponential factor and reaction mechanism) was assessed by mathematical models of Coats-Redfern, MacCallum-Tanner and van Krevelen. Thermal analysis indicated that degradation of the polymeric resin occurs in three distinct phases. Under isothermal conditions the activation energy ( $E_a$ ) and pre-exponential factor ( $A$ ) were determined to be  $61.98 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and  $3.13.10^2 \text{ s}^{-1}$ , respectively. Under non-isothermal kinetics of pyrolysis of polymeric resin can be described by the mechanism  $F_n$ , for conversions below 0.8 and a diffusion process (D3) for conversions above 0.8. The co-pyrolysis of rubber (PLABOR 100/420 and PLABOR 600) and polymer resin present in AIR was performed in a fluidized bed reactor under an atmosphere of nitrogen ( $\text{N}_2$ ). For these experiments was used a nitrogen flow rate of  $0.70 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Six bubblers were used for the condensation of oil produced in the process. The obtained oil and char from the pyrolysis were characterized. The main components present in the pyrolytic oil were determined by infrared spectroscopy by Fourier transform (FITR), while the char morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). In the study of co-pyrolysis, it was observed that the process is effective for removing polymeric resin contained in foundry sand as a reduction in the content of phenol after reaction. It was observed a yield of  $0.46 \text{ L / kg}$  tire (wet basis) for testing co-pyrolysis with rubber PLABOR 100/420 and  $0.78 \text{ L / kg}$  tire (wet basis) for test PLABOR rubber 600, and  $10.16 \text{ g}$  of char in the test with the rubber PLABOR 100/420 and  $12.83 \text{ g}$  in the test with the rubber PLABOR 600 for each  $50 \text{ kg}$  of rubber fed.

**Keywords:** rubber powder, polymer resin, pyrolysis and heterogeneous kinetics.

## 1 INTRODUÇÃO

O gerenciamento adequado dos resíduos sólidos urbanos e industriais constitui um dos grandes desafios enfrentados pela sociedade atual, devido aos aspectos sanitários, ambientais e econômicos envolvidos.

O setor de fundição tem um papel importante dentro da economia do país. Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (2009) a fundição brasileira é o 7º parque produtor do mundo. Em 2008, produziu 3,35 milhões de toneladas de peças, empregando 59.721 pessoas e faturando 11 bilhões de dólares. Todavia, o setor possui uma significativa geração de resíduos sólidos.

O resíduo sólido gerado no processo de moldagem das fundições pode ser classificado da seguinte maneira: areia verde (AV) e areia impregnada com resina (AIR), também conhecida, como areia ligada quimicamente ou ainda areia fenólica, devido à presença de compostos fenólicos. A AIR é gerada em uma única etapa da produção, mais precisamente na fabricação dos machos (setor de macharia), enquanto a AV é gerada em diversos processos. A AV possui aplicações no próprio processo produtivo, enquanto a AIR deve ser descartada como um resíduo. Não fosse a presença da areia proveniente da macharia, muitas areias descartadas pelas fundições poderiam ser classificadas como “inerte” (classe III) segundo a NBR 10.004/2004. No entanto, a maioria acaba sendo classificada como “não-inerte” (classe II), enquanto que algumas, por conter concentrações de fenóis superiores aos limites aceitáveis na norma, são classificadas como resíduo “perigoso” (classe I).

Embora os resíduos do setor de fundição representem um problema significativo para a indústria, poucos são os estudos realizados para avaliar o seu potencial de reutilização.

A indústria de pneus também contribui significativamente para a economia brasileira. Segundo dados da Associação da Indústria Brasileira de Pneus (ANIP), no ano de 2011 foram produzidos 66,9 milhões de unidades de pneus, gerando um volume de vendas (produção e importação) de 72,9 milhões de reais, além de 26,2 mil empregos diretos gerados na indústria, 100 mil empregos indiretos e 40 mil empregos diretos nos 4,5 mil pontos de vendas autorizados.

A Resolução CONAMA nº 416 de 30 de Setembro de 2009, que dispõe sobre a prevenção ambiental causada por pneus inservíveis e sua destinação ambientalmente adequada, determina em seu artigo 3º que “Para cada pneu novo comercializado para o mercado de reposição, as empresas fabricantes ou importadoras deverão dar destinação adequada a um pneu inservível”.



## 1 INTRODUÇÃO

---

Segundo a referida Resolução os fabricantes e os importadores de pneus novos ficam obrigados a coletar e dar destinação adequada aos pneus com peso unitário superior a 2 kg.

No ano de 2007 foi criada pela ANIP a Reciclanip, para atuar na logística reversa de pneus inservíveis. No primeiro semestre de 2012 a Reciclanip coletou e destinou 174 mil toneladas de pneus, o que equivale a 34,8 milhões de pneus de passeio. Segundo dados da Reciclanip, 64% dos pneus coletados são empregados como combustível alternativo para a indústria de cimento (co-processamento). O restante (36%) é triturado e pode ser reaproveitado na fabricação de asfalto ecológico, solados de sapato, borrachas de vedação, pisos de quadras poliesportivas, pisos industriais e tapetes para automóveis.

O presente trabalho aborda os dois resíduos industriais (AIR e pneu), de maneira a propor uma solução através do processo de co-pirólise em um reator de leito fluidizado. A pirólise torna-se atrativa em função da produção de óleo, *char* e gás. O óleo pode ser utilizado como combustível e como fonte de produtos químicos refinados, o *char* para combustão ou como precursor de carvão ativado e o gás combustível pode ser utilizado como fonte de calor para as reações endotérmicas envolvidas no processo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral do presente trabalho consiste em avaliar o processo de co-pirólise de pneus e da resina polimérica presente na AIR em um reator de leito fluidizado, de tal modo que ocorra a remoção da resina durante a reação de pirólise.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

1. Determinar os parâmetros cinéticos da reação de pirólise da resina polimérica presente na AIR (energia de ativação e fator pré-exponencial).
2. Determinar o mecanismo da reação de pirólise da resina polimérica presente na AIR.
3. Avaliar a eficiência do processo de pirólise em leito fluidizado na remoção da resina polimérica presente na AIR
4. Caracterizar o *char* e o óleo pirolítico produzidos no processo de pirólise com relação a tamanho de poro para o *char* e principais componentes para o óleo.

### 3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

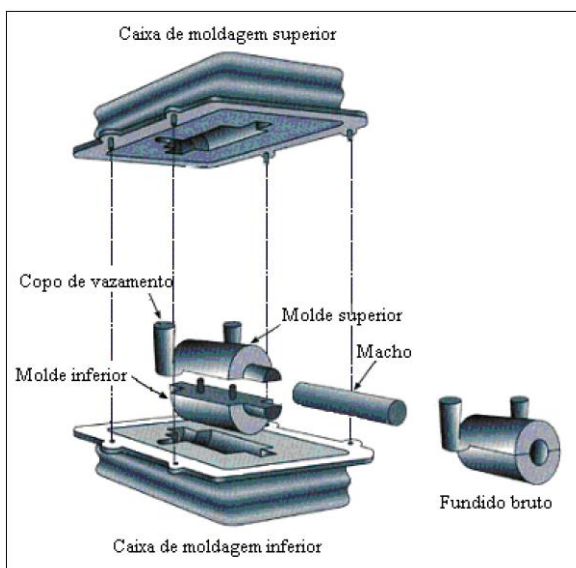
Neste capítulo é feita a revisão bibliográfica sobre o resíduo areia de fundição, resina polimérica presente na AIR, técnicas de tratamento para a AIR, processos termoquímicos, pirólise, reatores químicos e o resíduo pneu.

#### 3.1 Areia de fundição

O setor de fundição tem como atividade principal a fabricação de peças a partir da fusão de metais ferrosos e não ferrosos.

O processo de fundição consiste em dar a forma adequada a um determinado metal, vertendo-o num molde, o qual tem a forma desejada. Segundo Toledo (2006) este processo depende de duas operações independentes: primeiramente a fusão e homogeneização do metal e segundo a produção do molde para obter peças com propriedades determinadas com dimensões, forma e acabamentos definidos em projeto.

Os moldes conformam as faces externas, enquanto os machos são as cavidades internas das peças. O macho corresponde a uma peça rígida de areia, que tem a função de servir como um canal interno de passagem do metal fundido (QUISSINI, 2009). A **Figura 1** apresenta uma vista explodida dos componentes de um molde de areia.



Fonte: Adaptado de GIÃO & COSTA (2001).

**Figura 1:** Componentes de um molde de areia.

A areia atua como um agente de enchimento, e compreende entre 97 e 99% de um núcleo (macho).

O ligante participa com concentrações entre 1 a 3% (em massa) para a formação do núcleo. Os núcleos devem possuir resistência química e mecânica suficiente à temperatura ambiente, e também manter a sua integridade estrutural quando expostos ao metal fundido. O ligante deve suportar a exposição ao metal fundido e após esta etapa deve degradar-se, de modo que a areia possa ser facilmente removida das cavidades do produto fundido (FOX *et. al.*, 2012).

Nos processos de fundição 70% dos resíduos gerados são constituídos por areia (JI *et al.* 2001). O índice de consumo de areia, dependendo do tipo de peça, varia de 800 a 1000 kg para cada peça de 1000 kg (TOLEDO, 2006). O setor mundial de fundição gerou cerca de 100 milhões de toneladas de areia de fundição em 2011. No Brasil, estima-se que 3 milhões de toneladas são geradas anualmente. Esta areia residual tem sido identificada como sendo o problema mais importante nas fundições (European Commission, 2005; ANDRADE *et. al.*, 2012).

Conforme a origem, a areia de fundição pode ser classificada como areia verde (AV) e areia de macharia (AIR). A areia verde é composta, principalmente, de sílica, bentonita, carvão betuminoso e água, enquanto a AIR é composta por sílica, ligantes orgânicos e catalisadores (SANTURDE *et. al.*, 2012). Dentre os ligantes orgânicos, pode-se encontrar os sistemas: fenol-formaldeído, constituídos de resinas fenol-formaldeído parcialmente condensadas mais hexamina, os sistemas furânicos, constituídos por álcool furfúrico, ureia ou uréia-formaldeído e fenol-formaldeído, e ainda os sistemas uretânicos, constituídos por fenol-formaldeído mais isocianato ou poliisocianato e catalisadores líquidos ou gasosos.

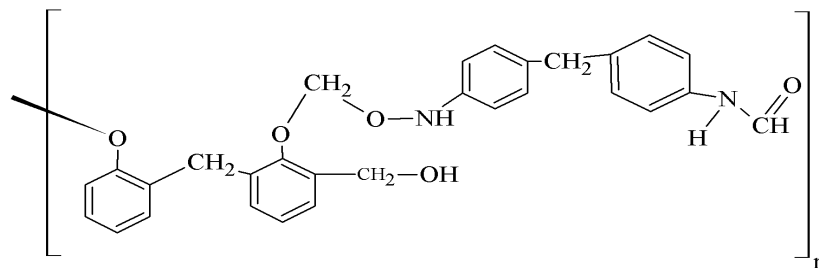
A maioria das areias geradas são as areias verdes, que utilizam argilas como o agente de ligação (COBETT, 2002).

Tanto a areia verde (AV) quanto a areia impregnada com resina (AIR) são classificadas como materiais perigosos de acordo com o regulamento europeu no seu código 100907 (European Waste Catalogue Draft, 1999), já que podem conter metais pesados e compostos orgânicos, que podem ser liberados para a atmosfera (ZANETTI & FIORE, 2002; COZ *et. al.*, 2004; DENG & TIKALSKY, 2008).

### 3.2 Resina polimérica presente na AIR

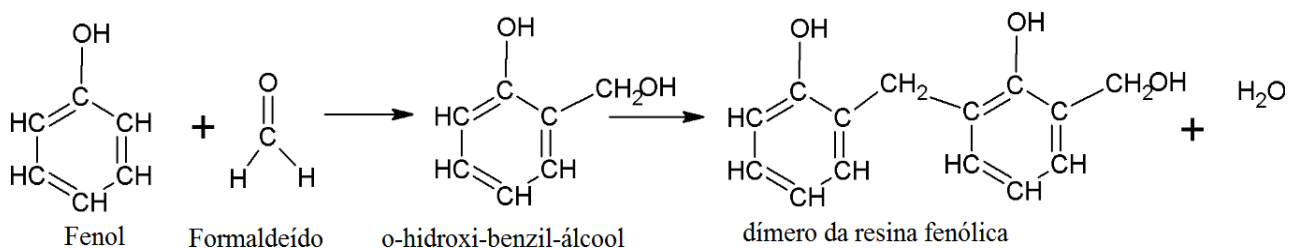
A resina polimérica presente na superfície da AIR avaliada neste trabalho, e utilizada na fabricação dos machos, é produto da reação de duas resinas catalisadas por amina. A resina I é do tipo fenólica, enquanto a resina II é formada por uma solução de poliisocianatos (diisocianato difenil metano- MDI).

A reação entre as resinas I e II origina um sistema uretânico. No processo de cura, os grupos hidroxilas da resina I reagem com os grupos isocianatos da resina II na presença de uma amina terciária, ocorrendo à formação de uma resina polimérica (poliuretânica), apresentada na **Figura 2**. Esta resina tem como função principal conferir resistência térmica e mecânica à AIR.



**Figura 2:** Monômero precursor da resina polimérica.

As resinas fenólicas foram produzidas pela primeira vez em 1912. Por suas características, se difundiram rapidamente, conseguindo grande escala de utilização. Estas resinas, são obtidas através da reação de um fenol ou um fenol substituído, formando grupos metiol (-CH<sub>2</sub>OH) no anel fenólico nas posições orto e para (SCHEUNEMANN,2005). A **Figura 3** apresenta o esquema reacional de polimerização da resina fenólica.



**Figura 3:** Esquema reacional de polimerização da resina fenólica.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

O termo resina fenólica é utilizado para mencionar uma grande diversidade de produtos que derivam da reação de fenóis com aldeídos. Vários derivados fenólicos são empregados na elaboração dessas resinas, contudo o fenol, propriamente dito, é o mais empregado. Dentre os aldeídos, embora sejam utilizados acetaldeído, benzaldeído ou ainda furfuraldeído, o formaldeído é empregado, quase que em 100% dos casos, como fonte de aldeído na produção de resinas fenólicas.

#### 3.3 Técnicas de tratamento para a AIR

As areias de fundição podem ser recicladas ou reutilizadas de várias maneiras, seja na própria fundição ou, ainda, em outros processos industriais.

A AV pode ser continuamente reutilizada nas operações de moldagem, sem qualquer aperfeiçoamento significativo. A AV é peneirada para remover as partículas de maior granulometria, e uma quantidade de areia nova é adicionada. Em geral, há três métodos para a recuperação da AV: recuperação térmica, mecânica úmida e mecânica seca (ZANETTI & FIORE, 2002; ZANETTI & GODIO, 2006; ANDRADE *et. al*, 2012; LAHL, 1992).

Na recuperação térmica o calor é utilizado para degradar contaminantes e ligantes. A recuperação mecânica úmida possui uma etapa onde os ligantes são removidos por atrito na presença de água e de ácido clorídrico ou sulfúrico. Após esta etapa ocorre a secagem da areia. A recuperação mecânica úmida é o processo mais eficaz para a recuperação de areias verdes. No entanto, o tratamento da lama produzida neste processo envolve um custo adicional.

Na recuperação mecânica seca, a remoção dos ligantes ocorre por atrito na presença de ar, ou com uma tela de vibração para separar as partículas finas. Este é o método mais econômico e eficiente, mas produz grandes quantidades de particulados (ZANETTI & GODIO, 2006; ANDRADE *et. al*, 2012; LAHL, 1992; HEINE, 1983).

Segundo Scheunemann (2005), as indústrias de fundição reciclam a AIR através dos seguintes processos: mecânico, úmido, térmico e químico (processo Fenton).

No processo mecânico os grãos de areia são submetidos a uma agitação com o objetivo de remover a resina polimérica. No processo úmido são realizadas as seguintes etapas: destorroamento e a separação magnética. O destorroamento é uma etapa obrigatória na regeneração de areias ligadas quimicamente, sendo que os destorroadores mais utilizados consistem de um recipiente vibratório, dotado de grades sobrepostas com aberturas

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

progressivamente menores - de cima para baixo - onde as colisões entre os torrões promovem sua progressiva desagregação. Ainda, segundo o mesmo autor, após seguem-se as operações unitárias de elutriação, decantação, secagem e resfriamento.

No processo térmico é utilizado calor para remover a resina polimérica presente na AIR, podendo ser realizado em fornos rotativos ou de leito fluidizado.

No processo químico, ou Fenton, é realizado o processo de oxidação da resina polimérica, onde uma solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e íons Fe (II) é utilizada em meio ácido.

Santurde *et.al* (2012) demonstraram a viabilidade do uso de subprodutos de fundição como substituto parcial de argila em produtos cerâmicos. O processo de otimização indicou que é possível à obtenção de tijolos de cerâmica, com 35% de areia verde e 25% de AIR para obter os padrões de qualidade de tijolos tradicionais. Com base nos resultados, as areias de fundição são recomendadas como uma matéria-prima para a fabricação de produtos cerâmicos.

As areias verdes produzidas na indústria de fundição apresentam características interessantes para a aplicação em barreiras reativas permeáveis. Estas barreiras têm sido investigadas para tratar a contaminação das águas subterrâneas nos últimos 20 anos. Elas devem combinar um material reativo com adequadas propriedades físicas / hidrodinâmicas para permitir a remoção de contaminantes. Vários materiais reativos têm sido investigados para aplicação em barreiras reativas permeáveis (GAVASKAR, 1999) (BARTZAS & KOMNITSAS, 2010). Neste contexto, as areias mostram diversas características interessantes para esta aplicação.

A areia descartada de fundição tem sido ainda investigada como agregado de asfalto, na produção de concreto e na agricultura (SIDDIQUE & NOUMOWE, 2008; BAKIS & KOYUNCU, 2006; DUNGAN & DEES, 2007).

#### 3.4 Processos Termoquímicos

Os processos termoquímicos podem ser classificados da seguinte forma: combustão, pirólise, gaseificação e liquefação (DEMIRBAS, 2009). A **Tabela 1** apresenta um comparativo entre os quatro processos evidenciando os parâmetros de temperatura, pressão e a presença ou não de catalisador.

**Tabela 1:** Comparativo entre os processos termoquímicos.

Processo	Temperatura [K]	Pressão [MPa]	Catalisador
<b>Liquefação</b>	523-603	5-20	Essencial
<b>Pirólise</b>	653-803	0,1-0,5	Não requer
<b>Gaseificação</b>	773-1573	>0,1	Não requer
<b>Combustão</b>	973-1673	>0,1	Não requer

Fonte: adaptado de DEMIRBAS, 2009.

A liquefação é um processo de produção de combustíveis líquidos por meio da conversão de matérias orgânicas. As temperaturas de operação variam entre 523 e 603 K, sendo indispensável à presença de um catalisador e altas pressões.

Durante a pirólise ocorre a decomposição química do material orgânico através do calor e na ausência total ou parcial de oxigênio. As temperaturas de operação variam de 653 a 803 K e são produzidos vapores condensáveis (óleo) e não condensáveis, além de uma fração sólida durante o processo (*char*).

Durante a gaseificação, a matéria orgânica é submetida a temperaturas elevadas (773 a 1573 K), em condições substequiométricas (deficiente em oxigênio), sendo a mesma total ou parcialmente transformada em gases.

A combustão direta ocorre a temperaturas elevadas (973 até 1673 K), convertendo a energia química em calor.

### 3.4.1 Pirólise

A pirólise ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio a temperaturas de operação relativamente baixas (BASU, 2010). Trata-se da conversão da matéria orgânica em uma fração líquida (óleo), uma fração sólida (*char*) e uma fração gasosa (gás combustível). Dependendo dos parâmetros do processo, como a taxa de aquecimento, o tempo de residência do gás e a temperatura de operação, a pirólise pode ser classificada de diferentes formas. A **Tabela 2** apresenta os principais tipos de pirólise e os seus parâmetros de operação.

**Tabela 2:** Principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais.

Pirólise	Tempo de residência	Temperatura [K]	Taxa de aquecimento
<b>Carbonização</b>	Dias	673	Muito lenta
<b>Convencional</b>	5-30 min	873	0,1 – 1 °C.s <sup>-1</sup>
<b>Lenta</b>	20-200 min	898	Lenta
<b>Rápida</b>	0,5-5 s	923	10 – 200 °C.s <sup>-1</sup>

Fonte: adaptado de DEMIRBAS, 2009.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

A proporção dos produtos gasosos, líquidos e sólidos depende muito do tipo de pirólise utilizada e dos parâmetros de operação.

Processos com aquecimento lento, por longos períodos de tempo, conduzem a um rendimento máximo de *char* e quantidades moderadas de alcatrão, enquanto que altos rendimentos de líquidos, podem ser obtidos com taxas de aquecimento elevadas e menores tempos de residência (ONAY & KOCKAR, 2003).

A pirólise convencional, ou simplesmente pirólise, ocorre a uma baixa taxa de aquecimento com temperaturas moderadas, gerando frações equilibradas de produtos gasosos, líquidos e sólidos (ZOLEZZI *et al.*, 2004).

A pirólise é uma alternativa para a remoção da resina polimérica presente na AIR. A AIR pode ser usada como suporte em reatores de leito fluidizado.

#### 3.5 Reatores Químicos

Um projeto de reator usa informação, conhecimento e experiência de uma variedade de áreas: termodinâmica, cinética química, mecânica dos fluidos, transferência de calor, transferência de massa e análise econômica. Para o projeto de um reator necessita-se conhecer a cinética, o modo de contato e a equação de desempenho (LEVENSPIEL, 2011).

De maneira geral os reatores podem ser classificados da seguinte forma: reatores de sistema batelada e reatores de sistema contínuo.

No sistema batelada, o reator é alimentado com uma determinada quantidade de reagentes, e ocorrem as reações, sendo que ao final os produtos são removidos.

No sistema contínuo, os reagentes são alimentados ininterruptamente, enquanto os produtos são removidos continuamente do reator.

##### 3.5.1 Leito Fluidizado

A técnica de fluidização gás-sólido foi usada industrialmente no processo Winkler para a gaseificação de carvão nos anos 30 (YATES, 1983).

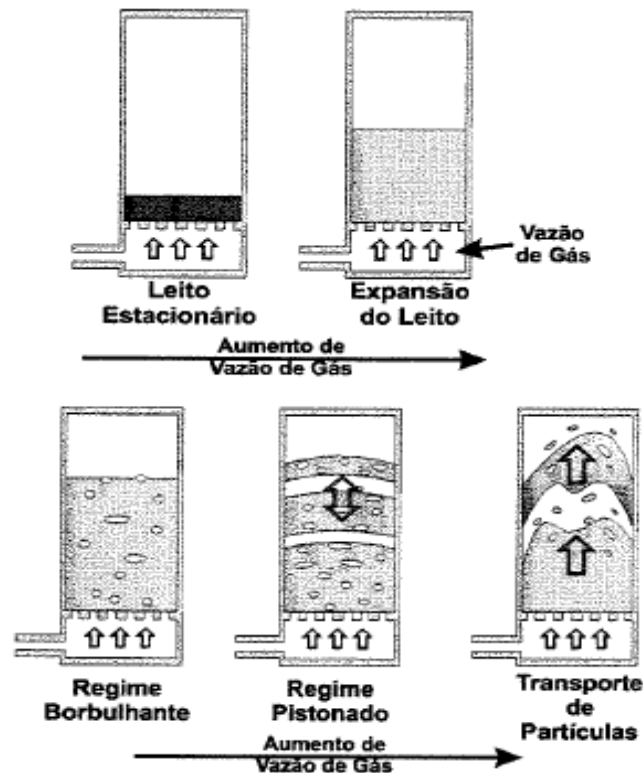
Leito fluidizado é apenas um dos muitos tipos de reator utilizados na indústria para reações gás-sólido. Possui um grande número de vantagens em relação aos outros modelos, em especial a elevada transferência de calor e massa entre as fases. Proporciona ainda, grande

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

movimentação interna das partículas na região de fluidização, o que promove baixos gradientes de temperatura no interior do reator (GOULART, 1999).

A técnica consiste no escoamento de um gás ou vapor através de um leito composto por material granulado inerte (geralmente areia ou alumina).

A introdução de gás pela base no leito contendo sólidos pode causar a fluidização das partículas, e com o aumento gradual da velocidade superficial alguns regimes podem ser identificados no leito: leito estacionário, regime borbulhante, regime pistonado e transporte de partículas, conforme a **Figura 4**.



**Figura 4:** Regimes de fluidização de sólidos (GOULART,1999).

O parâmetro mais elementar da técnica de leito fluidizado é a velocidade mínima de fluidização, que é entendida como sendo a menor velocidade de gás necessária para que ocorra a fluidização das partículas constituintes do leito (HOWARD, 1989).

A fluidização ocorre quando o peso efetivo das partículas presentes no leito for equilibrado pela força de arraste do fluido em movimento. A Eq. 1 representa a perda de carga do fluido através do leito (KUNII e LEVENSPIEL, 1991):

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

$$\Delta P = H_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_g) g \quad (1)$$

onde,

$\Delta P$  é a diferença de pressão do gás através do leito ( $N/m^2$ );

$H_{mf}$  é a altura do leito nas condições de mínima fluidização (m);

$\varepsilon_{mf}$  é a porosidade do leito nas condições de mínima fluidização;

$\rho_s$  é a massa específica do sólido que compõe o leito ( $kg/m^3$ );

$\rho_g$  é a massa específica do fluido ( $kg/m^3$ );

$g$  é a aceleração da gravidade ( $m/s^2$ ).

A perda de carga através de um leito fixo é dada pela equação de Ergun (Eq. 2):

$$\frac{\Delta P}{H_f} \cong 150 \frac{(1 - \varepsilon_f)^2 (\mu_g U_{sg})}{\varepsilon_f^3 (\phi d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_f) \rho_g (U_{sg})^2}{\varepsilon_f^3 \phi d_p} \quad (2)$$

onde,

$H_f$  é a altura do leito fixo, m;

$\varepsilon_f$  é a porosidade do leito, na condição de fixo;

$\mu_g$  é a viscosidade dinâmica do fluido, Pa.s;

$U_{sg}$  é a velocidade superficial do agente de fluidização, m/s;

$d_p$  é o diâmetro médio das partículas, m;

$\phi$  é a esfericidade das partículas do leito.

Na condição de mínima fluidização, a equação de Ergun para estimar a perda de carga no leito, pode ser definida a partir da combinação das equações 1 e 2.

$$\frac{1,75}{(\phi \varepsilon_{mf}^3)} [Re_p]^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf}) (d_p U_{mf} \rho_g)}{(\phi^2 \varepsilon_{mf}^3) \mu_g} = Ar \quad (3)$$

onde,

$Re_p = \frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu_g}$  é o número de Reynolds da partícula;

$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2}$  é o número de Arquimedes.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

- $\mu_g$  é a viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s);
- $d_p$  é o diâmetro médio das partículas (m);
- $\phi$  é a esfericidade das partículas do leito.
- $\rho_g$  é a massa específica do fluido ( $\text{kg/m}^3$ );
- $U_{mf}$  é a velocidade mínima de fluidização (m/s).
- $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade do leito, na condição de fixo;

#### 3.6 Pneus

Experimentos conduzidos pelo americano Charles Goodyear, por volta de 1830, confirmaram acidentalmente que a borracha quando submetida a temperaturas elevadas na presença de enxofre mantinha suas condições de elasticidade no frio ou no calor. Alguns anos mais tarde, em 1845, os irmãos Michelin foram os primeiros a patentear o pneu para automóvel. As etapas iniciais de desenvolvimento dos pneus ainda passaram pelo feito do inglês Robert Thompson que, em 1847, colocou uma câmara cheia de ar dentro dos pneus de borracha maciça. A partir de 1888, com a utilização do pneu em larga escala, as fábricas passaram a investir mais em sua segurança.

Os componentes, presentes em maior quantidade nos pneus, são a borracha estireno-butadieno (SBR), a borracha natural (NR) e a borracha polibutadieno (BR). Outros componentes relevantes são: o negro de fumo, os óleos, o enxofre, os aceleradores (di-sulfeto de benzotiazila (MBTS) e di-sulfeto de tetrametil tiuram (TMTD), o ácido esteárico e o óxido de zinco. O negro de fumo é usado para conferir à borracha resistência aos esforços e à abrasão, enquanto que os óleos são misturas de hidrocarbonetos aromáticos que servem para conferir maciez à borracha. O enxofre promove ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da borracha, além de prevenir a deformação excessiva a elevadas temperaturas. O acelerador é um composto orgânico com enxofre que age como catalisador para o processo de vulcanização. O óxido de zinco e o ácido esteárico agem para controlar a vulcanização (GOULART, 1999).

Os pneus possuem poder calorífico mais elevado do que o do carvão e da biomassa, variando entre 28 e 40  $\text{MJ.kg}^{-1}$  (WILLIAMS & CUNLIFFE, 1998; LEUNG et al., 2002; LARESGOITI et al., 2004; BERRUECO et al., 2005; DÍEZ et al., 2005; ISLAM et al., 2011; FERNÁNDEZ et al., 2012). Esta propriedade torna os pneus uma matéria-prima interessante para os processos termoquímicos (pirólise, combustão e gaseificação).

### 3.6.1 Pirólise de pneus

A pirólise de pneus torna-se interessante devido aos produtos que podem ser obtidos e a menor emissão de poluentes (AYLÓN *et al.*, 2010).

No processo de pirólise a matéria orgânica é decomposta em um sólido carbonoso (*char*), um óleo e um gás combustível. O óleo pode ser usado como combustível ou, ainda, como uma fonte de produtos químicos refinados, tais como: benzeno, tolueno, xileno e limoneno (LAREGOITI *et al.*, 2004). O gás combustível é útil como fonte de calor, enquanto o *char* pode ser utilizado para combustão, ou como precursor de carvão ativado (BERRUECO *et al.*, 2005).

Williams *et al.* (1995) pirolisaram fragmentos de pneus em dois modelos de reatores de bancada: um de leito fixo em batelada e um de leito fluidizado. O óleo proveniente deste processo foi avaliado quanto a seu conteúdo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de enxofre (PASH), compostos geralmente mutagênicos e carcinogênicos, usando uma série de separações por meio de cromatografia líquida de coluna. Segundo o autor, a concentração de PASH aumenta com o aumento da temperatura da pirólise.

Os autores avaliaram três amostras de borracha a partir de análise térmica sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>), a taxas de aquecimento entre 5 e 80 K/min. A temperatura de degradação dos principais componentes da borracha dos pneus (borracha estireno-butadieno, borracha natural e borracha polibutadieno) foram analisados. Os autores observaram as temperaturas de degradação de cada tipo de borracha, concluindo que a primeira se degrada a altas temperaturas (723 K), a segunda a temperaturas mais baixas (entre 573 e 673 K) e a última em duas faixas distintas de temperatura (entre 643 e 823 K).

Lee *et al.* (1995) analisaram os efeitos da taxa de alimentação de fragmentos de pneus, da temperatura e da velocidade superficial do gás sobre os produtos obtidos (gás, óleo e *char*) em um reator de leito fluidizado operando em atmosfera inerte. Além disto, foi avaliada a eficiência energética do processo. Com o aumento da temperatura, ocorreu um incremento da fração de gás, decrescendo a fração de óleo e permanecendo constante a fração de *char*. O poder calorífico dos produtos gasosos aumenta, linearmente, com o aumento da velocidade superficial, enquanto a taxa de produção de gás decresce. Segundo os autores, a temperatura onde a produção de óleo foi maximizada foi de 723 K, produzindo 50% em massa de óleo.

Laregoiti *et al.* (2004) pirolisaram pneus de automóveis numa autoclave nas temperaturas de 573, 673, 773, 873 e 973 K. Concluíram que em temperaturas acima de 773K

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

não existe efeito da temperatura sobre o rendimento das correntes de gás combustível e óleo. Outros autores (WILLIAMS & CUNLIFFE, 1998; RODRIGUEZ *et al.*, 2001; LEUNG *et al.*, 2002; ZOLEZZI *et al.*, 2004), também estudaram o rendimento das frações dos produtos da pirólise, conforme **Tabela 3**.

## 3 REFERENCIAL TEÓRICO

Tabela 3: Rendimento dos produtos da pirólise.

<b>773 K</b>					
	Williams & Cunliffe, 1998	Rodriguez <i>et al.</i> , 2001	Leung <i>et al.</i> , 2002	Zolezzi <i>et al.</i> , 2004	Zolezzi <i>et al.</i> , 2004
<b>Sólido (%m/m)</b>	38,3	44,8 ± 0,6	37	47,5	55
<b>Líquido (%m/m)</b>	56,2	38 ± 1,8	58	35	25,7
<b>Gás (%m/m)</b>	5,5	17,2 ± 1,8	5	7,7	5,8
<b>Observações</b>	Reator de leito fixo	Autoclave		Reator Tubular, Pirólise Rápida	Reator Tubular, Pirólise Convencional
<b>873 K</b>					
	Williams & Cunliffe, 1998	Rodriguez <i>et al.</i> , 2001	Leung <i>et al.</i> , 2002	Zolezzi <i>et al.</i> , 2004	Zolezzi <i>et al.</i> , 2004
<b>Sólido (%m/m)</b>	38	44,2 ± 0,6	37	37,5	52,3
<b>Líquido (%m/m)</b>	53,1	38,2 ± 0,5	55	43	30
<b>Gás (%m/m)</b>	8,9	17,5 ± 0,8	8	5,8	11,5
<b>973 K</b>					
	Williams & Cunliffe, 1998	Rodriguez <i>et al.</i> , 2001	Leung <i>et al.</i> , 2002	Zolezzi <i>et al.</i> , 2004	Zolezzi <i>et al.</i> , 2004
<b>Sólido (%m/m)</b>		43,7 ± 0,4	36,5	33	39
<b>Líquido (%m/m)</b>	N/A	38,5 ± 1,2	45,5	55	24,2
<b>Gás (%m/m)</b>		17,8 ± 1,2	18	8,5	24,1
<b>1073 K</b>					
	Williams & Cunliffe, 1998	Rodriguez <i>et al.</i> , 2001	Leung <i>et al.</i> , 2002	Zolezzi <i>et al.</i> , 2004	Zolezzi <i>et al.</i> , 2004
<b>Sólido (%m/m)</b>			36	25	37
<b>Líquido (%m/m)</b>	N/A	N/A	43,5	58	21,8
<b>Gás (%m/m)</b>			20,5	12,2	34

Fonte: adaptada de (WILLIAMS & CUNLIFFE, 1998; RODRIGUEZ *et al.*, 2001; LEUNG *et al.*, 2002; ZOLEZZI *et al.*, 2004).

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

López *et al.* (2010) utilizaram um reator de leito fluidizado em regime de operação borbulhante para a pirólise rápida de pneus. Verificaram que a temperatura tem um efeito importante sobre a distribuição dos produtos; aumentando a temperatura ocorre um incremento na aromatização da fração volátil e no rendimento de gás combustível. A fração líquida (óleo de pirólise) pode ser uma matéria-prima interessante para uma refinaria, especialmente para o processo de hidrocraqueamento. O óleo contém produtos interessantes do ponto de vista econômico, tais como o limoneno e isopreno.

Segundo Stanciulescu (2006) o D-limoneno pode ser usado como um precursor de plastificantes e também como adesivo. Pode, também, ser utilizado na indústria cosmética como fragrância, e na indústria alimentícia como flavorizante.

Ilkiliç & Aydin (2011) realizaram a pirólise catalítica de resíduos de pneus para produzir um combustível semelhante ao óleo diesel. A reação de pirólise foi conduzida na presença de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) como catalisador. A finalidade da utilização de  $\text{Ca(OH)}_2$  foi de reduzir o teor de enxofre no óleo de pirólise de pneus.

Díez *et al.* (2004) estudaram a influência da temperatura do processo de pirólise de pneus sobre o poder calorífico dos produtos em um forno horizontal, conforme apresentado na **Tabela 4**.

**Tabela 4:** Valores de poder calorífico dos produtos da pirólise.

	623 K	723 K	823 K
<b>Char</b> ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ )	28,94	28,60	28,57
<b>Óleo</b> ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ )	37,43	38,47	40,78
<b>Gás</b> ( $\text{MJm}^{-3}$ )	55,01	47,66	39,60

Fonte: adaptada de DÍEZ *et al.* (2004).

Os autores constataram que os gases gerados no processo de pirólise de pneus têm poder calorífico significativo, porém o mesmo diminui com o aumento da temperatura. Esta relação pode ser atribuída à diminuição da proporção de hidrocarbonetos com mais de um átomo de carbono. Os pesquisadores concluíram ainda que a fração sólida (*char*) obtida nos experimentos possuía um teor de carbono de cerca de 80%. A fração líquida é uma mistura complexa de compostos orgânicos com um alto poder calorífico que aumenta com a temperatura final de pirólise e que tem boa combustibilidade. A fração de gás é basicamente uma mistura de hidrocarbonetos de baixa massa molar (até 6 carbonos) que representam mais de 95% do conteúdo gasoso. A composição desta fração de gás depende muito da temperatura



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

final de pirólise, de modo que as altas temperaturas favorecem a presença de hidrogênio e de metano, enquanto que as baixas significam uma maior proporção de hidrocarbonetos mais pesados. Os autores concluíram, portanto, que o processo de pirólise é uma alternativa interessante para os pneus usados.

#### 3.6.1.1 Óleo

O óleo derivado do pneu é uma mistura complexa de compostos orgânicos (C5-C24), incluindo uma proporção muito grande de compostos aromáticos. Este óleo tem um poder calorífico elevado (aproximadamente  $43 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ) e um conteúdo de nitrogênio e enxofre de 0,4% e 0,6%, respectivamente. A sua massa específica e a sua viscosidade cinemática são semelhantes às do óleo diesel. No entanto, ele também tem uma maior proporção de produtos pesados do que a quantidade encontrada no diesel comercial (LÓPEZ *et al.* 2011).

Fernández *et al.* (2012) avaliaram a composição do óleo produzido pela pirólise de pneus através de cromatografia gasosa, juntamente ao infravermelho com transformada de Fourier. Eles relacionaram os grupos funcionais aos compostos, conforme a **Tabela 5**.

**Tabela 5:** Grupos funcionais relacionados aos compostos.

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Compostos
3115-3020	C-H	Aromáticos
3020-2750	C-H	Alifáticos
2230	$\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrilas
1746, 1725	C-O	Saturadas
1704	C-O	Éster
1600	C=C	Carbonila
1455	Vibração $\text{CH}_2$ afetada pelos átomos de S	Aromáticos
890-705	C-H fora do plano	- $\text{CH}_2$ - S - $\text{CH}_2$ Aromáticos

Fonte: Adaptada de Fernández *et al.* (2012).

Islam *et al.* (2008) pirolisaram resíduos de pneus provenientes de bicicletas e disponíveis na cidade de Bangladesh, em um reator de leito fixo e, em diferentes condições de pirólise. Produtos líquidos obtidos sob as condições mais adequadas foram caracterizados pelas técnicas de análise elementar, FTIR, Cromatografia Gasosa e RMN. A **Tabela 6**

## 3 REFERENCIAL TEÓRICO

relaciona os grupos funcionais com os compostos comparando Islam *et al.* (2008), Gonzalez *et al.* (2001) e Williams *et al.* (1990).

**Tabela 6:** Comparativo dos grupos funcionais relacionados aos compostos para os diferentes autores.

Islam <i>et al.</i> (2008)	Gonzalez <i>et al.</i> (2001)	Williams <i>et al.</i> (1990)	Grupo Funcional	Compostos
-	3600-3250	-	O-H	Álcool, Fenóis ou Ácidos carboxílicos.
-	3250-3100	-	C-H	Aromáticos
3100-3005	-	-	C≡C	Alcenos
3000-2800	3000-2800	3000-2800	C-H	Alcanos
-	-	1750-1650	C=O	Aldeídos e Cetonas
1685-1635	1670-1580	1675-1575	C=C	Alcenos
1600-1530	1600-1500	1625-1575	C-C	Aromáticos
1520-1115	1480-1360	1475-1350	C-H	Alcanos
-	1150-1000	-	C-H no plano	Aromáticos
1030-835	960-870	950-875	C=C	Alcenos
830-655	900-675	900-675	C-H fora do plano	Aromáticos

Fonte: Adaptada de Islam *et al.* (2008).

Os autores também mostraram que é possível obter produtos líquidos similares aos combustíveis derivados do petróleo, em função de suas propriedades: massa específica, viscosidade e conteúdo de hidrogênio. Os líquidos de pirólise contêm olefinas e aromáticos, especialmente o limoneno, que têm valores mais elevados no mercado como matéria-prima química do que a sua utilização como combustível.

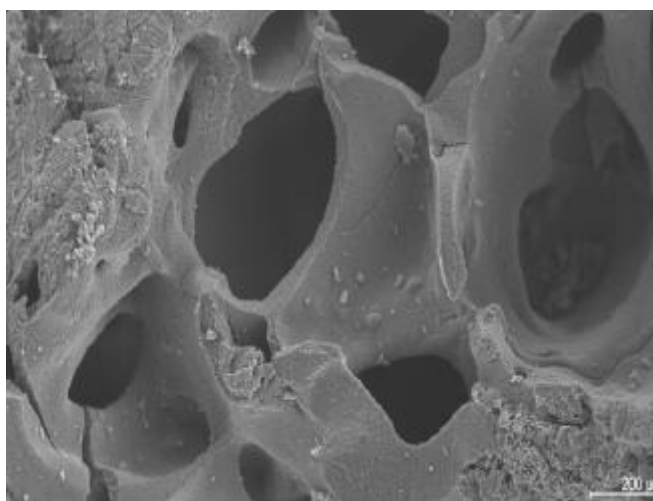
Williams & Cunliffe (1998) produziram uma fração líquida com propriedades semelhante as de um óleo combustível leve, através da pirólise de pneus. Com poder calorífico semelhante, contendo enxofre e nitrogênio em sua composição, os óleos apresentaram concentrações significativas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e uma gama de hidrocarbonetos potenciais (concentração de limoneno em especial).

### 3.6.1.2 Char

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

O *char* obtido por López *et al.* (2010), através da pirólise de pneus, possui qualidade semelhante à de alguns produtos comerciais. O *char* obtido é composto principalmente de carbono (86,3% em massa). O seu poder calorífico é de cerca de  $30 \text{ MJ.kg}^{-1}$  e possui área de superficial de  $64 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . A fim de utilizar este sólido como carvão ativado, é necessário um processo de ativação com vapor de água ou dióxido de carbono. Este processo é conduzido a temperaturas próximas a 1173 K para produzir um carvão ativo comercial. A **Figura 5** evidencia os poros presentes no *char* produzido pelos autores.



**Figura 5:** Poros presentes no *char* produzido por López *et al.* (2010).

Fernández *et al.* (2012) determinaram a estrutura porosa de *char* pela adsorção de  $\text{N}_2$ . As áreas superficiais não mostraram grandes variações com o aumento da temperatura. Os valores foram de  $68 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para a temperatura de 823 K e  $61 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para a temperatura de 1173 K. Os poros formados são em sua grande maioria mesoporos (90% para a temperatura de 823 K e 93% para a temperatura de 1173 K).

#### 3.7 Parâmetros cinéticos do processo de pirólise

O estudo da cinética da reação de pirólise da resina polimérica presente na AIR é importante para a definição dos parâmetros cinéticos (energia de ativação/fator pré-exponencial), bem como para a determinação do mecanismo da reação. A análise térmica (TGA/DTG) é amplamente utilizada para obter os parâmetros cinéticos da reação de pirólise de polímeros.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

A equação de Arrhenius mostra que a constante da taxa de reação ( $k$ ) varia exponencialmente com a temperatura, conforme a Eq. (4):

$$k = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (4)$$

O fator pré-exponencial ( $A$ ) está relacionado ao número de colisões de moléculas.

Métodos de ajuste são utilizados para a definição dos parâmetros cinéticos e do mecanismo da reação. Os métodos de Coats-Redfern (CR), MacCallum-Tanner (MT) e van Krevelen (VK) têm sido amplamente utilizados (REGNIER & GUIBE, 1997; FRAGA & NUNEZ, 2001).

A conversão ( $\alpha$ ) ou a fração de material pirolisado pode ser obtida a partir da Eq.(5):

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (5)$$

Onde,  $m_i$  é a massa inicial,  $m_t$  é a massa a qualquer tempo e  $m_f$  é a massa final, respectivamente.

Geralmente, o processo de pirólise pode ser assumido, conforme a Eq.(6) (REGNIER & GUIBE, 1997; LUA & SU, 2006; ABOULKAS *et al.*, 2009; JIANG *et al.*, 2010; SUMAR-RISTOVIC *et al.*, 2011):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

Onde  $k(T)$  é a constante da taxa de reação,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação aparente,  $T$  é a temperatura absoluta e  $R$  é a constante universal dos gases. A Eq.(6) é também usada na sua forma integral, e para condições isotérmicas torna-se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \cdot t = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (7)$$

Para as condições não-isotérmicas, a Eq. (6) torna-se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (8)$$

Onde,  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $\beta = dT/dt$ ). Diversos mecanismos são propostos para a função  $g(\alpha)$ . Os mecanismos considerados neste trabalho são apresentados na **Tabela 7**.

## 3 REFERENCIAL TEÓRICO

**Tabela 7:** Mecanismos comumente usados para decomposição térmica de sólidos.

	Mecanismo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<b>Reação Química</b>	Primeira Ordem (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
	Segunda Ordem (F2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
	Ordem n (Fn)	$(1-\alpha)^n$	$\frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1}$
<b>Nucleação</b>	Avrami-Erofeev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{0,5}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{0,5}$
	Avrami-Erofeev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
<b>Difusão</b>	Equação de Valensi (D2)	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
	Equação de Jander (D3)	$\left(\frac{3}{2}\right)(1-\alpha)^{2/3} \left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right]^{-1}$	$\left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right]^2$
<b>Phase Boundary Reaction</b>	<i>Contracting Sphere</i> (R2)	$2 \cdot (1-\alpha)^{0,5}$	$1 - (1-\alpha)^{0,5}$
	<i>Contracting Cylinder</i> (R3)	$3 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$

Fonte: adaptada de (MONTERRAT *et al.*,1998; GAO *et al.*,2002; KIM & KIM,2005; VLAEV *et al.*,2008; LUA & SU,2006; ABOULKAS *et al.*,2009; JIANG *et al.*,2010)

Para as análises termogravimétricas (TGA) não-isotérmicas, vários métodos têm sido propostos e utilizados para estimar os parâmetros da equação de Arrhenius. Coats-Redfern (COATS & REDFERN, 1964) é um método integral e envolve o mecanismo de degradação térmica. Usando uma aproximação para a resolução da Eq.(8), a seguinte equação pode ser obtida:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT'}{E}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Onde,  $T'$  é a temperatura cuja taxa de reação é máxima. Caso o mecanismo testado descreva o processo de degradação térmica, plotando-se  $\ln(g(\alpha)/T^2)$  versus  $1/T$  o resultado é uma reta. A inclinação e a interseção desta reta fornecem os valores de  $E_a$  e  $A$ , respectivamente.

MacCallum & Tanner (1970) também fornecem uma aproximação para a integral da Eq.(8), obtendo-se a seguinte expressão:

$$\log g(\alpha) = \log \frac{AE_a}{\beta R} - 0,4828E_a^{0,4351} - \left(\frac{0,449 + 0,217E_a}{T \cdot 10^{-3}}\right) \quad (10)$$

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

Novamente, caso o mecanismo testado descreva o processo de degradação térmica, plotando  $\log g(\alpha)$  versus  $1/T$  obtêm-se a  $E_a$  (kcal/mol) através do coeficiente angular e  $A$  através do coeficiente linear. Van Krevelen *et al.* (1951) também apresentam um método integral, representado pela equação:

$$\ln g(\alpha) = \ln B + \left[ \frac{E}{RT_{\max}} + 1 \right] \ln T \quad (11)$$

onde:

$$B = \frac{A}{\beta} \left[ \frac{E}{RT_{\max}} + 1 \right]^{-1} \left[ \frac{0,368}{T_{\max}} \right]^{E_a/RT_{\max}} \quad (12)$$

e  $T_{\max}$  é a temperatura cuja taxa de reação é máxima. Neste método é necessário plotar  $\ln g(\alpha)$  versus  $\ln T$  para obter os parâmetros cinéticos da reação.

Em condições isotérmicas, combinando as Eq. (6) e (7), uma função  $Z(\alpha)$  pode ser definida por:

$$Z(\alpha) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_t = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad (13)$$

Similarmente, em condições não-isotérmicas, combinando as Eq. (6) e (8), obtêm-se a função  $z(\alpha)$ :

$$z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad (14)$$

Foi mostrado por Malék (1992) que o máximo desta função ( $\alpha_p^\infty$ ) possui valores característicos para diferentes mecanismos, conforme a **Tabela 8**.

## 3 REFERENCIAL TEÓRICO

**Tabela 8:** Expoente cinético ( $\alpha_p^\infty$ ) para diferentes mecanismos de reação

Mecanismo	$\alpha_p^\infty$ [Gao <i>et al.</i> , 2002]	$\alpha_p^\infty$ [Montserrat <i>et al.</i> , 1998; Málek, 1992]
<b>Reação Química (Fn)</b>		$1 - n^{1/(1-n)}$
<b>Avrami-Erofeev (A2)</b>	0,612-0,627	0,632
<b>Avrami-Erofeev (A3)</b>	0,619-0,629	0,632
<b>Equação de Valensi (D2)</b>	0,783-0,823	0,834
<b>Equação de Jander (D3)</b>	0,629-0,687	0,704
<b>Contracting Sphere (R2)</b>	0,720-0,743	0,750
<b>Contracting Cylinder (R3)</b>	0,669-0,696	

Em condições isotérmicas, o termo  $k(T)$  da Eq. (6) é constante e a taxa de reação ( $d\alpha/dt$ ) é proporcional à função  $f(\alpha)$ :

$$Y(\alpha) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \approx f(\alpha) \quad (15)$$

Se a função  $Y(\alpha)$  tiver um máximo em  $\alpha_M=0$  então, ela pode ser convexa, linear ou côncava. O comportamento convexo corresponde ao mecanismo Fn ( $n<1$ ), o linear indica o controle por Avrami ( $m=1$ ) ou por reação química ( $n=1$ ), e finalmente o comportamento côncavo indica o controle por Avrami ( $m<1$ ) ou Fn ( $n>1$ ).

Por outro lado, em condições não-isotérmicas a taxa de reação ( $d\alpha/dt$ ) não é diretamente proporcional a função  $f(\alpha)$ , e o termo  $k(T)$  não é constante. Contudo, o perfil da função  $f(\alpha)$  pode ser obtido pela função  $y(\alpha)$ , que é definida como:

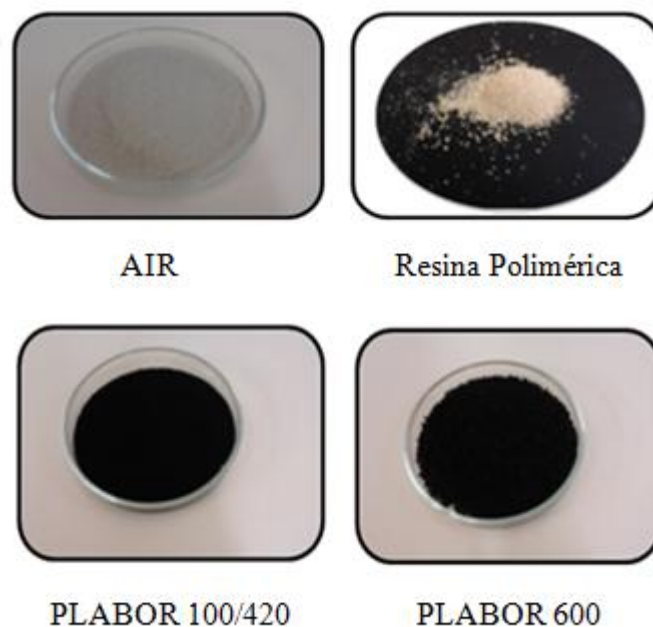
$$y(\alpha) = A \cdot f(\alpha) \quad (16)$$

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na primeira etapa deste capítulo, serão abordados os materiais que se fizeram necessários para o desenvolvimento deste trabalho, e posteriormente as metodologias utilizadas.

### 4.1 Materiais

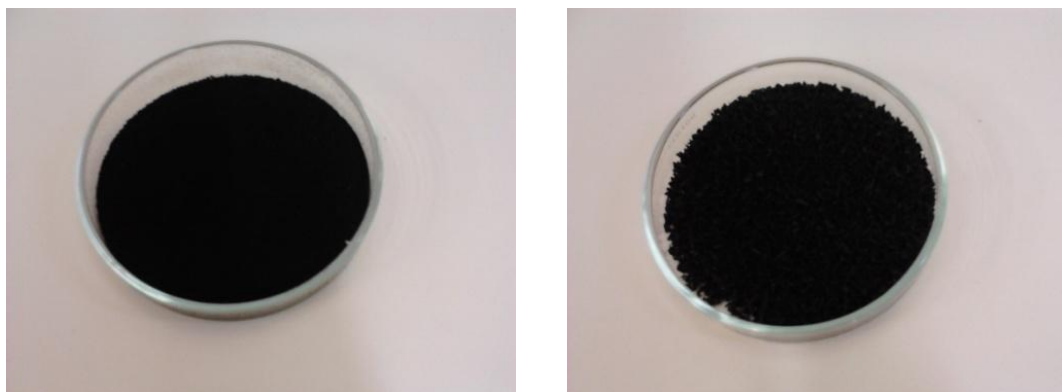
Para a execução deste trabalho foram utilizados quatro materiais, sendo eles: areia impregnada com resina (AIR), resina polimérica, borracha PLABOR 100/420 e borracha PLABOR 600, mostrados na **Figura 6**.



**Figura 6:** Materiais utilizados no desenvolvimento do presente trabalho.

As amostras de borracha PLABOR 100/420 e PLABOR 600 (**Figuras 7a e 7b**) foram cedidas pela empresa Borrachas Planalto, localizada no município de Bento Gonçalves-RS. A empresa atua no mercado de reciclagem de pneus, materiais de recauchutagem, fabricantes de lonas de freio, peças industriais, segmento calçadista e asfalto ecológico de rodovias.





**Figura 7:** Borracha PLABOR. (a) 100/420; (b) 600.

Ambas as borrachas (PLABOR 100/420 e PLABOR 600) são produtos resultante da moagem mecânica de resíduos de borracha vulcanizada, originadas de pneus (raspas) coletados diretamente nas recauchutagens/recapagens.

As referidas borrachas diferem entre si apenas pela sua granulometria. A borracha PLABOR 100/420 possui um diâmetro médio de partícula de 0,30mm, enquanto a borracha PLABOR 600 apresenta um diâmetro médio de partícula de 0,710mm.

A AIR (**Figura 8**) é proveniente do setor de macharia da empresa Farina S/A Componentes Automotivos, localizada no município de Bento Gonçalves-RS. A empresa trabalha com autopeças fundidas e usinadas. Seus produtos são direcionados à indústria automotiva pesada e máquinas agrícolas, concentrando a produção em tambores de freio, cubos de roda e outros conjuntos, além de polias, rotores e componentes para máquinas agrícolas. O procedimento de amostragem da AIR foi conduzido conforme a norma NBR 1007/2004.



**Figura 8:** AIR utilizada como suporte do leito fluidizado.

A resina polimérica (**Figura 9**) utilizada para as análises térmicas (TGA/DTG) foi obtida a partir da reação de um isocianato polimérico (Isocure Focus TM II 605) com uma resina fenólica (Isocure Focus TM I 405). A reação foi catalisada por um catalisador de cura instantânea (Catalisador ISSO-FAST TM 706).



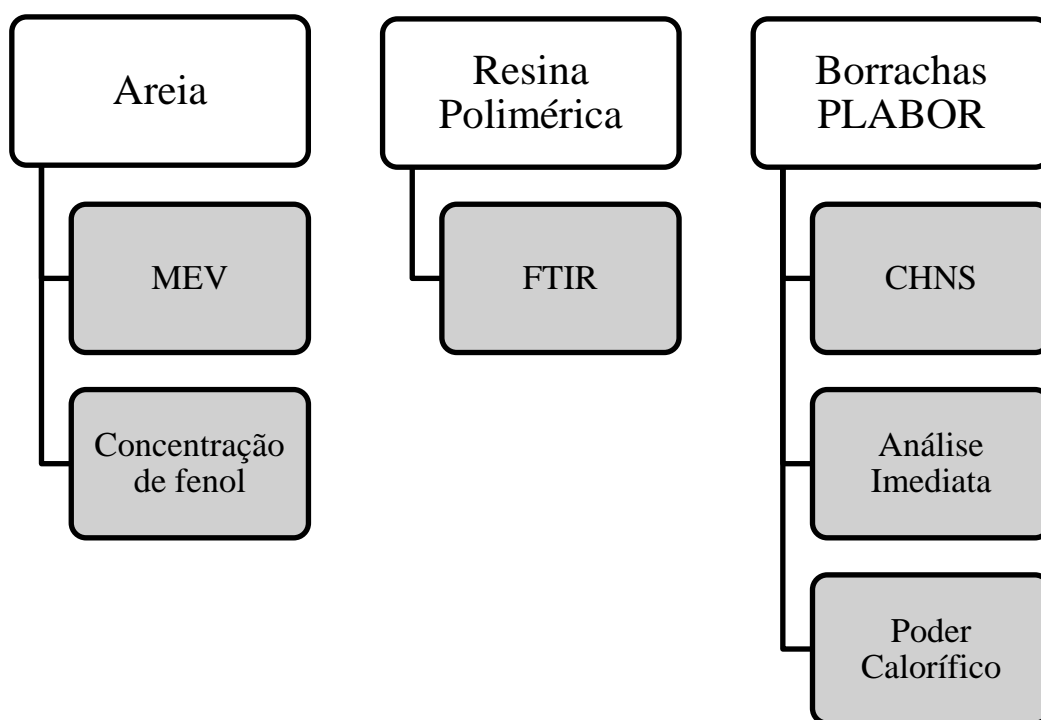
**Figura 9:** Resina polimérica.

## 4.2 Métodos

Uma descrição dos métodos utilizados para a caracterização dos materiais (borracha/AIR/resina polimérica) é apresentada na parte inicial deste tópico. Em seguida é apresentada a metodologia utilizada para a análise térmica (TGA/DTG), e finalmente a metodologia para os ensaios de co-pirólise.

### 4.2.1 Metodologia para caracterização dos materiais

Para a caracterização dos materiais utilizados neste trabalho foram utilizados os seguintes métodos: análise imediata, análise elementar (CHNS), poder calorífico superior, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinação da concentração de fenol, conforme a **Figura 10**.



**Figura 10:** Caracterização dos materiais.

As análises para a determinação do teor de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas (análise imediata) foram realizadas no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais da Universidade de Caxias do Sul (LAPAM). O procedimento adotado nas análises é detalhado a seguir:

- Teor de umidade: determinado pesando-se 1,0 g de pó de borracha em um cadinho sem tampa. Em seguida, coloca-se a amostra em uma estufa a  $378\pm 5$  K durante 90 minutos. Após, armazena-se a amostra em dessecador. Finalmente, pesa-se a amostra novamente.

- Teor de matéria volátil: determinado pesando-se 1,0 g de pó de borracha isento de umidade e com granulometria inferior a 0,210 mm e superior a 0,150 mm em um cadinho com tampa, previamente seco e tarado. Em seguida, coloca-se o cadinho com a amostra sobre a porta da mufla, previamente aquecida a  $1253\pm 10$  K, durante 3 minutos. Coloca-se o cadinho no interior da mufla e deixa-se por 7 minutos com a porta fechada. Ao final, a amostra é retirada da mufla, acondicionada em dessecador, e finalmente é determinada a massa final.

- Teor de cinzas: determinado pesando-se 1,0 g de pó de borracha, isento de umidade, com granulometria inferior a 0,210 mm. Coloca-se a amostra em um cadinho sem tampa, previamente seco e tarado. Em seguida o cadinho com a amostra é colocado na mufla previamente aquecida a  $973\pm 10$  K. O cadinho é deixado na mufla até que a massa permaneça

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

constante. Finalmente, a amostra é retirada da mufla, acondicionada no dessecador, e finalmente é determinada a massa final.

- Teor de carbono fixo: Obtido pela diferença entre a soma dos teores (%) de umidade, matéria volátil, cinzas e a massa inicial da amostra.

A análise elementar das amostras (carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio) foi realizada na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) de Porto Alegre. Os ensaios foram realizados no equipamento LECO Corporation, modelo TruSpec. A **Tabela 9** apresenta as normas utilizadas nas análises imediata e elementar, além da norma utilizada para a determinação do poder calorífico das amostras.

**Tabela 9:** Normas utilizadas nas análises elementar, imediata e poder calorífico.

<b>Análise</b>	<b>Referência</b>
<b>CHN</b> (b.c.r)	D 5291/2010
<b>Enxofre Total</b> (b.c.r)	D-4239/2010 e1
<b>Poder Calorífico Superior</b> (b.c.r)	D-5865/10 ae1
<b>Teor de Matéria Volátil</b>	EMA 003-2AI-UFGM
<b>Teor de cinzas</b>	EMA 003-2AI-UFGM
<b>Teor de Carbono Fixo</b>	EMA 003-2AI-UFGM
<b>Teor de Umidade</b>	Análise de solo, plantas e outros materiais (TEDESCO, 1995)

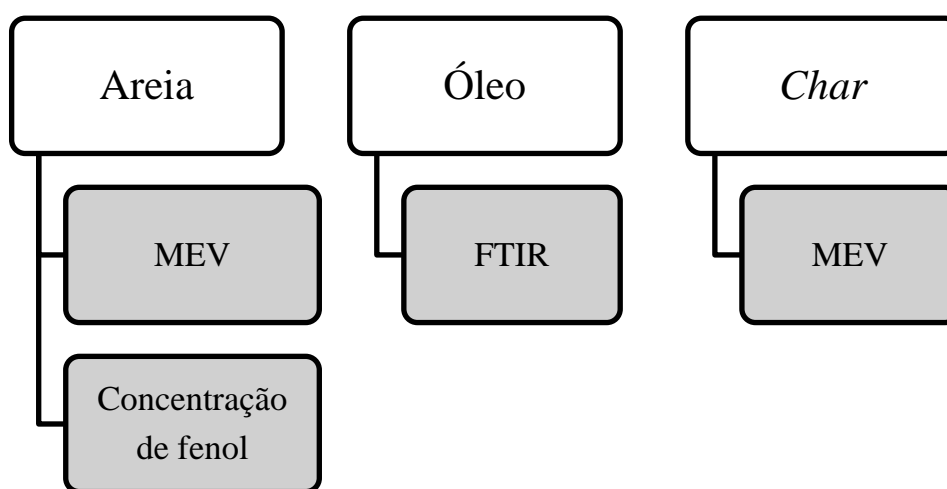
\*b.c.r = base como recebida

A resina polimérica foi analisada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O equipamento utilizado nos experimentos foi o Nicolet IS10 Termo Scientific. Inicialmente, foi realizada uma análise da resina polimérica que foi obtida a partir da reação do isocianato com a resina fenólica (293K). Com o objetivo de avaliar os grupos funcionais presentes na resina polimérica que degradam em função do aumento da temperatura, foram conduzidos ensaios de FTIR com amostras preparadas em uma balança termogravimétrica da marca Shimadzu TGA-50, em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e taxa de aquecimento de 5 K.min<sup>-1</sup> até as temperaturas de 493, 573 e 653 K. Durante a preparação das amostras na balança termogravimétrica, estas foram mantidas nas referidas temperaturas por 2 h, sendo que cerca de 10 mg de resina polimérica foram utilizados.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento da marca JEOL modelo JSM 6060, com uma tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas.

Os ensaios para a determinação do percentual de fenol foram realizados segundo o método 3550 C, do *Standard Methods* no laboratório Bioagri, na cidade de Canoas, RS.

A caracterização dos produtos obtidos após a reação de pirólise em leito fluidizado (areia, óleo, e *char*) foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), determinação da concentração de fenol e espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conforme **Figura 11**.



**Figura 11:** Caracterização dos produtos de pirólise em leito fluidizado.

#### 4.2.2 Análise térmica (TGA/DTG)

A resina polimérica  $(C_{29}H_{24}O_5)_n$  foi submetida à análise térmica (TGA/DTG) para a determinação dos parâmetros cinéticos. Os experimentos foram conduzidos com amostras de diâmetro inferior a 0,9 mm e massa inicial de aproximadamente 10 mg. Os ensaios foram realizados em uma balança termogravimétrica da marca Shimadzu TGA-50 (**Figura 12**) em atmosfera inerte ( $N_2$ ) a uma vazão volumétrica de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O cadinho utilizado foi de platina. Os ensaios não-isotérmicos foram conduzidos nas seguintes taxas de aquecimento: 7, 10, 15, 25 e  $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . As temperaturas dos experimentos variaram desde a temperatura ambiente até a temperatura final de 1073 K. Os ensaios isotérmicos iniciaram a temperatura ambiente, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  até 20 K abaixo da temperatura final, e as amostras foram mantidas por 1 h a esta temperatura. Para atingir as temperaturas finais (553, 573 e 593 K), a taxa de aquecimento utilizada foi de  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , e finalmente as amostras foram mantidas a esta temperatura por 5 h.



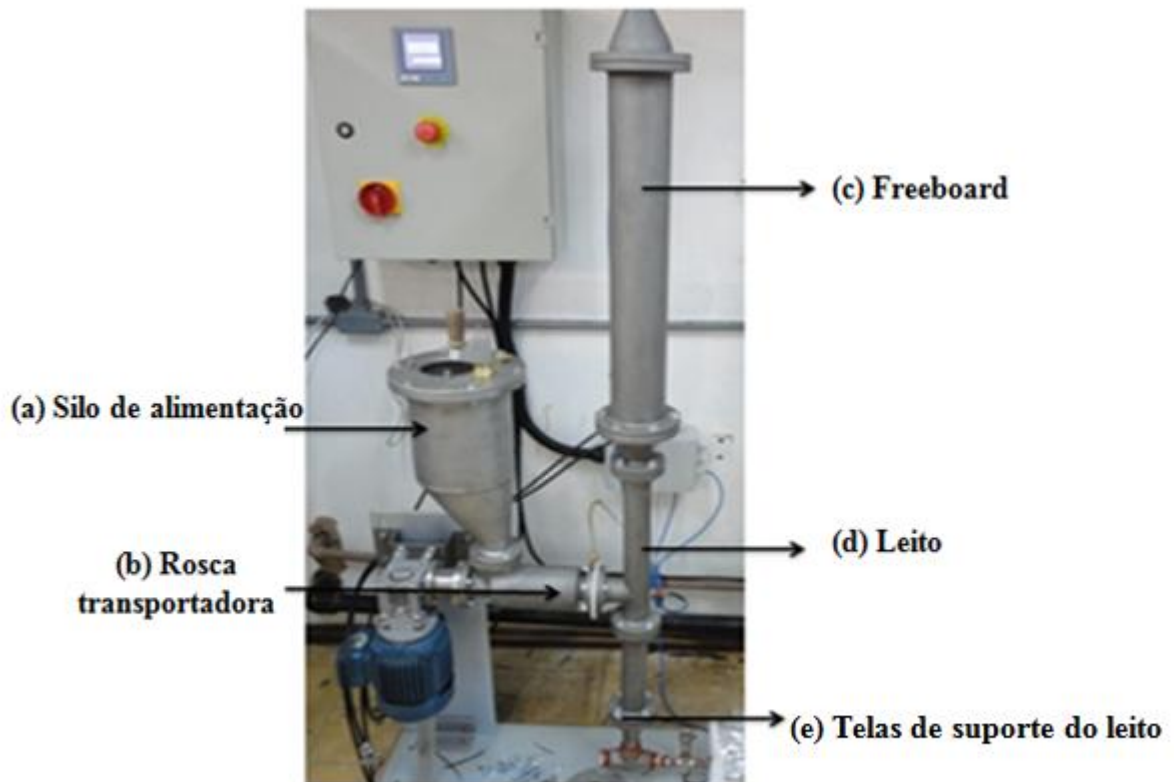
**Figura 12:** Balança Termogravimétrica utilizada nos ensaios.

#### 4.2.3 Reator de leito fluidizado

A co-pirólise das borrachas (PLABOR 100/420 e PLABOR 600) e da resina polimérica presente na AIR foi realizada em um reator de leito fluidizado sob atmosfera de nitrogênio (**Figura 13**). A vazão utilizada de nitrogênio nos ensaios foi de aproximadamente  $0,70 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

A alimentação do material a ser pirolisado foi realizada através do silo de alimentação (a). O material é direcionado ao leito do reator através de uma rosca transportadora (b), a qual é resfriada a partir do escoamento de uma corrente de água através de uma camisa em torno do compartimento. O resfriamento possui a função de manter a temperatura baixa nesta região, evitando que o material alimentado seja degradado antes de chegar ao leito.

O leito do reator possui 60 cm de altura e 4 cm de diâmetro, enquanto o *freeboard* (c) possui 60 cm de altura e 8 cm de diâmetro. Duas telas sobrepostas (malha 80) ficam posicionadas logo abaixo do leito, e atuam como suporte para os sólidos presentes no leito (e).



**Figura 13:** Reator de leito fluidizado utilizado nos experimentos.

O sistema de aquecimento do reator é composto por quatro fornos (F1, F2, F3, F4), constituídos de resistências elétricas e isolados internamente. As resistências dos fornos F1, F2, F3 e F4 possuem potência de 2500, 800, 900 e 2000 W, respectivamente. Todos os fornos possuem controladores independentes de temperatura, os quais eram ajustados no painel de controle do reator, conforme a **Figura 14**.



**Figura 14:** Painel de controle para ajuste de temperaturas.

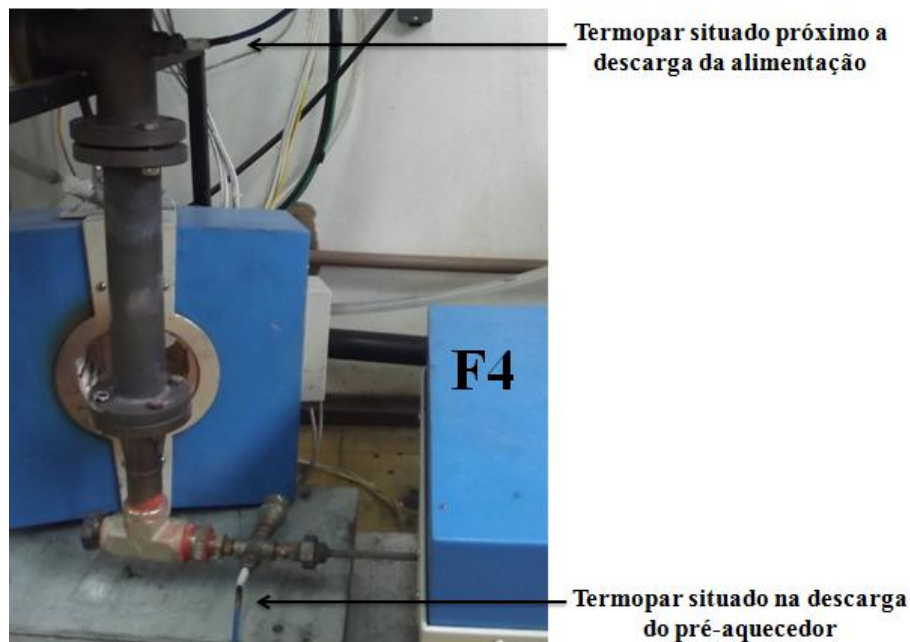
O forno de pré-aquecimento (F4) possui uma serpentina, que tem o objetivo de aumentar o tempo de residência do gás nitrogênio. A **Figura 15** mostra o reator envolto pelos fornos (forno de pré-aquecimento no detalhe).



**Figura 15:** Reator de leito fluidizado com sistema de aquecimento.



A temperatura interna do reator foi controlada independentemente da temperatura dos fornos, através de um termopar tipo K situado próximo a descarga da alimentação (**Figura 16**). A temperatura do gás na descarga do pré-aquecedor é determinada através de outro termopar tipo K, também indicado na Figura 16.



**Figura 16:** Termopares do reator de pirólise.

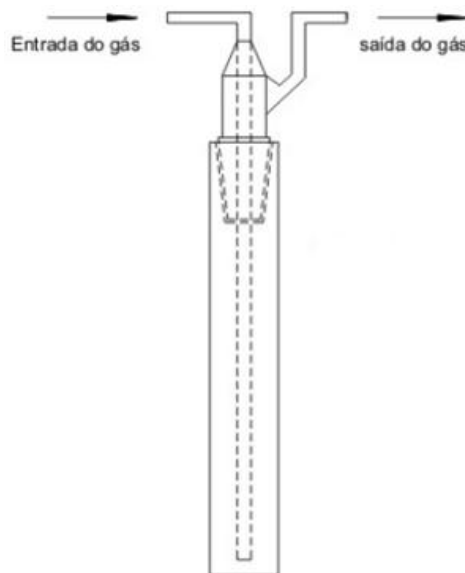
O controle da vazão de gás nitrogênio ( $N_2$ ) foi realizada através de um controlador digital marca Top-Trak, apresentado na **Figura 17**.



**Figura 17:** Controlador utilizado para o controle da vazão nos ensaios.

A condensação dos gases de pirólise foi conduzida segundo a norma CEN BT/TF 143, sendo utilizados seis *impingers* a jusante do *freeboard*. O borbulhador (*impinger*) é uma

vidraria utilizada para a condensação do óleo de pirólise presente nos gases produzidos no reator (ANDRADE, 2007). A **Figura 18** apresenta um desenho esquemático de um borbulhador.

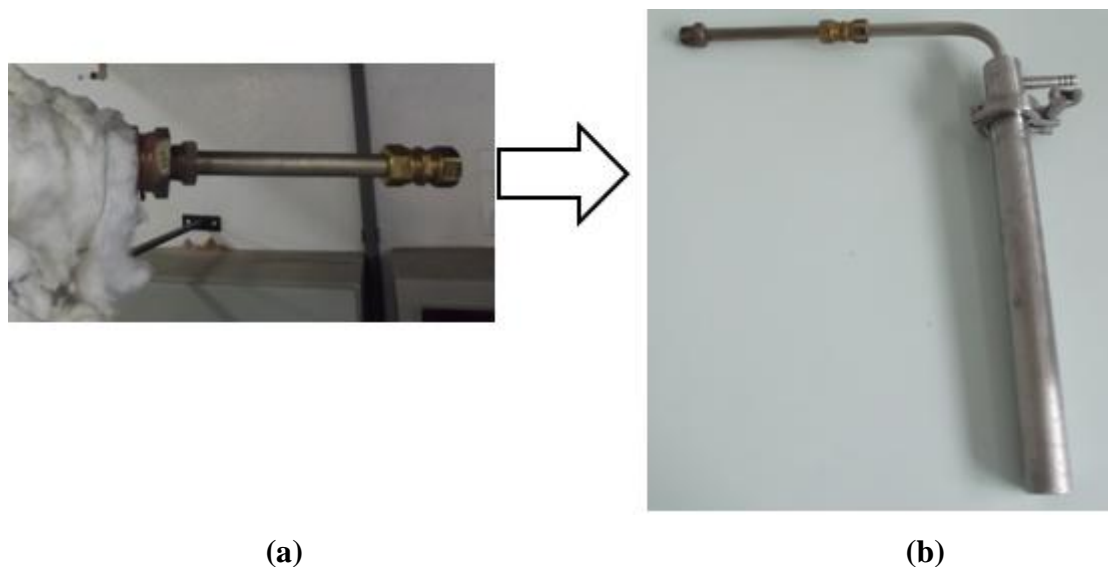


**Figura 18:** Desenho esquemático de um borbulhador.

O primeiro borbulhador foi confeccionado em aço inox 304, enquanto os demais são de vidro borosilicato. Optou-se pelo desenvolvimento do primeiro borbulhador em aço inox, de maneira a evitar o vazamento dos gases produzidos pela reação de pirólise, considerando que foram testadas conexões em vidro e as mesmas não foram eficientes.

A conexão entre o primeiro borbulhador e o *freeboard* foi feita através de um tubo de aço inox 304 com diâmetro de 1,5 cm. As demais conexões foram feitas a partir de mangueiras de silicone.

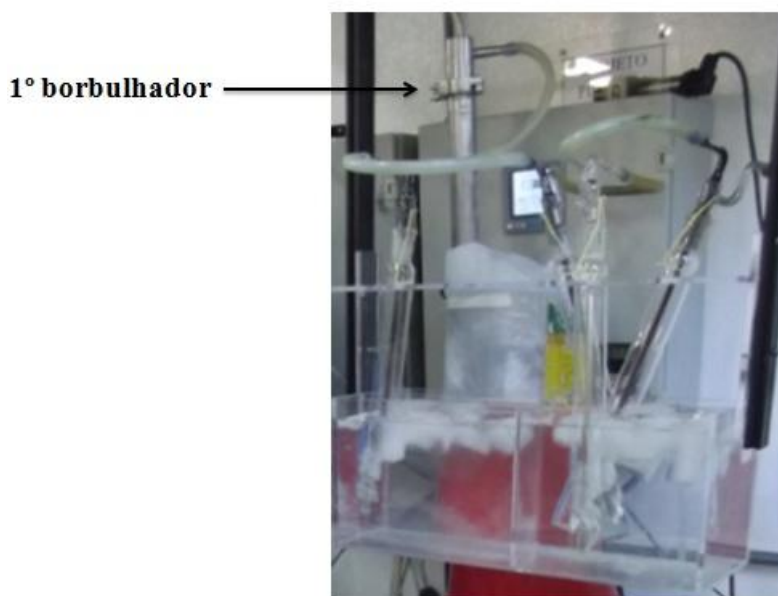
Convencionalmente, se usa o ciclone como coletor para a fração sólida, porém foi necessária a sua remoção após os primeiros ensaios com as borrachas PLABOR 100/420 e PLABOR 600, devido à obstrução das conexões e, conseqüentemente, na diminuição da vazão do gás nitrogênio. Assim, o primeiro borbulhador atuou como coletor do *char*, de forma que não foi utilizado álcool isopropílico no primeiro borbulhador. A **Figura 19 (a) e (b)** mostra a conexão entre o *freeboard* e o primeiro borbulhador.



**Figura 19:** (a) Conexão entre o *freeboard* e o primeiro borbulhador. (b) Borbulhador de aço inox 304 e conexão.

Em cada experimento foi adicionado 75 mL de álcool isopropílico em cada borbulhador, com exceção do primeiro e do último (vazios). Os borbulhadores foram pesados antes e ao final de cada experimento. Todos os borbulhadores foram acondicionados em uma caixa com banho de gelo, sal e álcool isopropílico. O objetivo do banho é manter os borbulhadores a baixa temperatura, para favorecer a condensação do óleo de pirólise.

A **Figura 20** apresenta o sistema de condensação do óleo de pirólise utilizado nos experimentos.



**Figura 20:** Sistema de condensação utilizado nos experimentos.

#### 4.2.3.1 Ensaios de Co-pirólise

O procedimento adotado nos experimentos obedeceu a seguinte rotina:

- a) adicionava-se o suporte (AIR) no leito e a borracha no silo de alimentação;
- b) as temperaturas dos fornos F1, F2, F3 eram ajustados para a temperatura de 1223 K, enquanto a temperatura do forno F4 era ajustada para 1073 K;
- c) em seguida iniciava a injeção de nitrogênio ( $N_2$ ) no reator; e
- d) após ser atingida a temperatura de reação (673 K), medida pelo termopar situado no leito, iniciava-se a alimentação da borracha.

Em todos os experimentos (dois ensaios em duplicata, totalizando quatro), o silo foi alimentado com uma massa de 50 g de borracha, enquanto a massa do suporte do leito (AIR) foi de 120 g. A utilização da referida massa de suporte do leito correspondia a uma altura de 8 cm acima da grade de suporte do leito.

Ensaios a frio foram realizados para a definição do procedimento de alimentação. A partir destes ensaios constatou-se que após 25 segundos as 50 g de borracha presentes no silo eram transportadas ao leito. Porém, não foi possível deixar a rosca ligada pelo mesmo período quando a temperatura era de 673 K, devido à alta produção dos gases de pirólise.

Assim, a rosca transportadora foi acionada em intervalos de dois segundos. Após este período, a rosca transportadora permanecia desligada por dois minutos. O tempo médio total dos ensaios foi de 54 minutos. A **Figura 21** evidencia a produção normalizada dos gases durante o processo.



**Figura 21:** Borbulhadores evidenciando a formação dos gases de pirólise.

Ao final do experimento, os fornos eram desligados e após, todos os materiais eram removidos: o leito (composto do suporte e *char*), o *char* (presente no primeiro borbulhador) e a mistura do óleo de pirólise com o álcool isopropílico presente nos borbulhadores. Na sequencia foram determinadas as massas de todos os produtos da reação.

A eficiência de remoção da resina polimérica presente na AIR foi calculada a partir da determinação da concentração de fenol antes e após os experimentos de co-pirólise.

#### 4.2.3.2 Determinação das frações produzidas nos experimentos

O volume do óleo de pirólise produzido foi quantificado a partir de uma destilação fracionada. No processo de destilação fracionada foi utilizado um balão de destilação, uma coluna de Vigreux, um condensador e um receptor. Os obstáculos presentes na coluna promovem várias etapas de vaporização e condensação. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização-condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificada é a matéria final. O conteúdo dos borbulhadores (mistura do óleo de pirólise e do álcool isopropílico) foi avolumado a 1000 mL. A destilação foi conduzida a temperatura de ebulição do álcool isopropílico (355 K) a pressão atmosférica. Na **Figura 22 (a)** observa-se o início do processo de destilação, enquanto na **Figura 22 (b)** pode-se perceber a formação do destilado (álcool isopropílico).



**Figura 22:** (a) Início do processo de destilação. (b) Formação do destilado.

Para a confirmação da presença do solvente (álcool isopropílico) no destilado foi determinado o seu índice de refração, além de um Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O índice de refração do álcool isopropílico é 1,378. A destilação foi finalizada quando a coloração do destilado se tornou levemente amarelada, indicando o início da destilação do óleo de pirólise.

A partir deste procedimento foi possível determinar o volume de óleo de pirólise produzido nos experimentos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados, iniciando-se pela caracterização das borrachas, caracterização do leito e caracterização da resina polimérica presente na AIR. Posteriormente são apresentados os resultados e discussões dos ensaios de co-pirólise.

### 5.1 Caracterização das Borrachas

Neste item serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de caracterização da borracha utilizada nos experimentos realizados neste trabalho.

#### 5.1.1 Análise Imediata

Os teores de matéria volátil, cinzas, carbono fixo e umidade para as amostras PLABOR 100/420 e PLABOR 600 são apresentados na **Tabela 10**. Diferentes autores também realizaram a análise imediata para amostras de pneus (WILLIAMS & CUNLIFFE, 1998; LEUNG *et al.*, 2002; DÍEZ *et al.*, 2005; ISLAM *et al.*, 2011; FERNÁNDEZ *et al.*, 2012). Os valores encontrados pelos referidos autores são apresentados na mesma tabela.

**Tabela 10:** Análise imediata das duas amostras de pó de borracha comparada a outros autores.

	<b>PLABOR 100/420</b>	<b>PLABOR 600</b>	<b>Williams &amp; Cunliffe, 1998</b>	<b>Leung <i>et al.</i>, 2002</b>	<b>Díez <i>et al.</i>, 2005</b>	<b>Islam <i>et al.</i>, 2011</b>	<b>Fernández <i>et al.</i>, 2012</b>
<b>Matéria Volátil (% m/m)</b>	65,9	65,7	62,2	67,5	61,9	55,2	63,0
<b>Cinzas (%m/m)</b>	4,7	4,3	7,1	5,3	7,1	21,0	9,3
<b>Carbono Fixo (%m/m)</b>	28,3	28,7	29,4	25,2	NA	22,3	NA
<b>Umidade (%m/m)</b>	1,0	1,3	1,3	2,1	1,1	1,5	NA

Fonte: adaptada de (WILLIAMS & CUNLIFFE, 1998; LEUNG *et al.*, 2002; DÍEZ *et al.*, 2005; ISLAM *et al.*, 2011; FERNÁNDEZ *et al.*, 2012).



Uma análise dos resultados obtidos neste trabalho indica pequenas variações entre as duas amostras (PLABOR100/420 e PLABOR 600). Os resultados obtidos variam em relação aos encontrados por Islam *et al.* (2011). Os autores pirolizaram pneus de bicicleta e o conteúdo de cinzas é elevado em comparação aos de pneus de carro e caminhão, utilizados pelos demais autores. A variação do teor de cinza é devida a variação do teor de materiais inorgânicos, tais como o óxido de zinco e os aditivos de borracha, que dependem das formulações dos fabricantes.

### 5.1.2 Análise Elementar

A análise elementar das amostras de borracha é apresentada na **Tabela 11**. Outros pesquisadores também realizaram a análise elementar para amostras de pneus (WILLIAMS & CUNLIFFE, 1998; LEUNG *et al.*, 2002; LAREGOITI *et al.*, 2004; BERRUECO *et al.*, 2005; DÍEZ *et al.*, 2005; ISLAM *et al.*, 2011; FERNÁNDEZ *et al.*, 2012). Os valores encontrados pelos autores são apresentados na mesma tabela.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

**Tabela 11:** Análise elementar das duas amostras de borracha comparada a outros autores.

	PLABOR 100/420	PLABOR 600	Williams & Cunliffe, 1998	Leung <i>et al.</i> , 2002	Laregoiti <i>et</i> <i>al.</i> , 2004	Berrueco <i>et</i> <i>al.</i> , 2005	Díez <i>et al.</i> , 2005	Islam <i>et al.</i> , 2011	Fernández <i>et al.</i> , 2012
<b>Enxofre Total (%m/m)</b>	1,65	1,66	1,7	1,8	1,5	1,6	1,9	1,63	2,01
<b>Carbono Total (%m/m)</b>	89,61	90,30	86,4	78,6	74,2	88,5	89,5	74,5	87,6
<b>Hidrogênio (%m/m)</b>	7,93	7,89	8,0	7,1	5,8	6,6	7,3	6,5	7,6
<b>Nitrogênio (%m/m)</b>	0,55	0,53	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	0,95	0,3
<b>Oxigênio (%m/m)</b>	-	-	3,4	4,8	4,7	3,0	0,8	16,42	3,1
								*	
<b>Cloro (%m/m)</b>	-	-	NA	NA	NA	NA	0,04	NA	NA
<b>Outro Material não combustível (%m/m)</b>	-	-	2,4	NA	13,5	NA	NA	NA	NA

\*Oxigênio e outros.

Fonte: adaptada de (WILLIAMS & CUNLIFFE, 1998; LEUNG *et al.*, 2002; LAREGOITI *et al.*, 2004; DÍEZ *et al.*, 2005; ISLAM *et al.*, 2011; FERNÁNDEZ *et al.*, 2012).

Conforme os dados apresentados na Tabela 11 observa-se que todos os autores utilizaram amostras de borracha vulcanizadas com enxofre, de forma que não se observa variações significativas nas concentrações de enxofre (de 1 a 2% m/m). As variações observadas nos demais elementos possivelmente ocorrem devido a formulação utilizada no processo de obtenção do elastômero, em especial os teores de carbono e oxigênio encontrados por Islam *et al.* (2011), também relacionado ao fato dos autores utilizarem pneus de bicicleta.

### **5.1.3 Poder Calorífico**

O poder calorífico superior determinado para as amostras de borracha é apresentado na **Tabela 12**. Valores observados por outros autores são apresentados na referida tabela.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

**Tabela 12:** Poder Calorífico comparado a outros autores.

	PLABOR 100/420	PLABOR 600	Williams & Cunliffe, 1998	Leung <i>et al.</i> , 2002	Laregoiti <i>et al.</i> , 2004	Díez <i>et al.</i> , 2005	Fernández <i>et al.</i> , 2012	
Poder Calorífico Superior (MJ.kg <sup>-1</sup> )		37,65	38,04	40,0		31,8	37,3	36,78
Poder Calorífico Inferior (MJ.kg <sup>-1</sup> )					37,3		35,9	

Fonte: adaptada de (WILLIAMS & CUNLIFFE, 1998; LEUNG *et al.*, 2002; LAREGOITI *et al.*, 2004; DÍEZ *et al.*, 2005; ISLAM *et al.*, 2011; FERNÁNDEZ *et al.*, 2012).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Não foram observadas variações significativas do poder calorífico entre as amostras de borracha (PLABOR 100/420 e PLABOR 600). Além disso, os resultados são similares aos resultados obtidos por outros autores.

### 5.2 Caracterização do Leito

A caracterização do leito do reator foi realizada através da determinação do teor de fenóis na AIR e da visualização da superfície dos grãos de areia através de MEV.

#### 5.2.1 Concentração de fenol

A concentração de fenóis na amostra de areia antes dos ensaios de co-pirólise é apresentada na **Tabela 13**.

**Tabela 13:** Concentração de fenóis presente na AIR antes dos ensaios de co-pirólise.

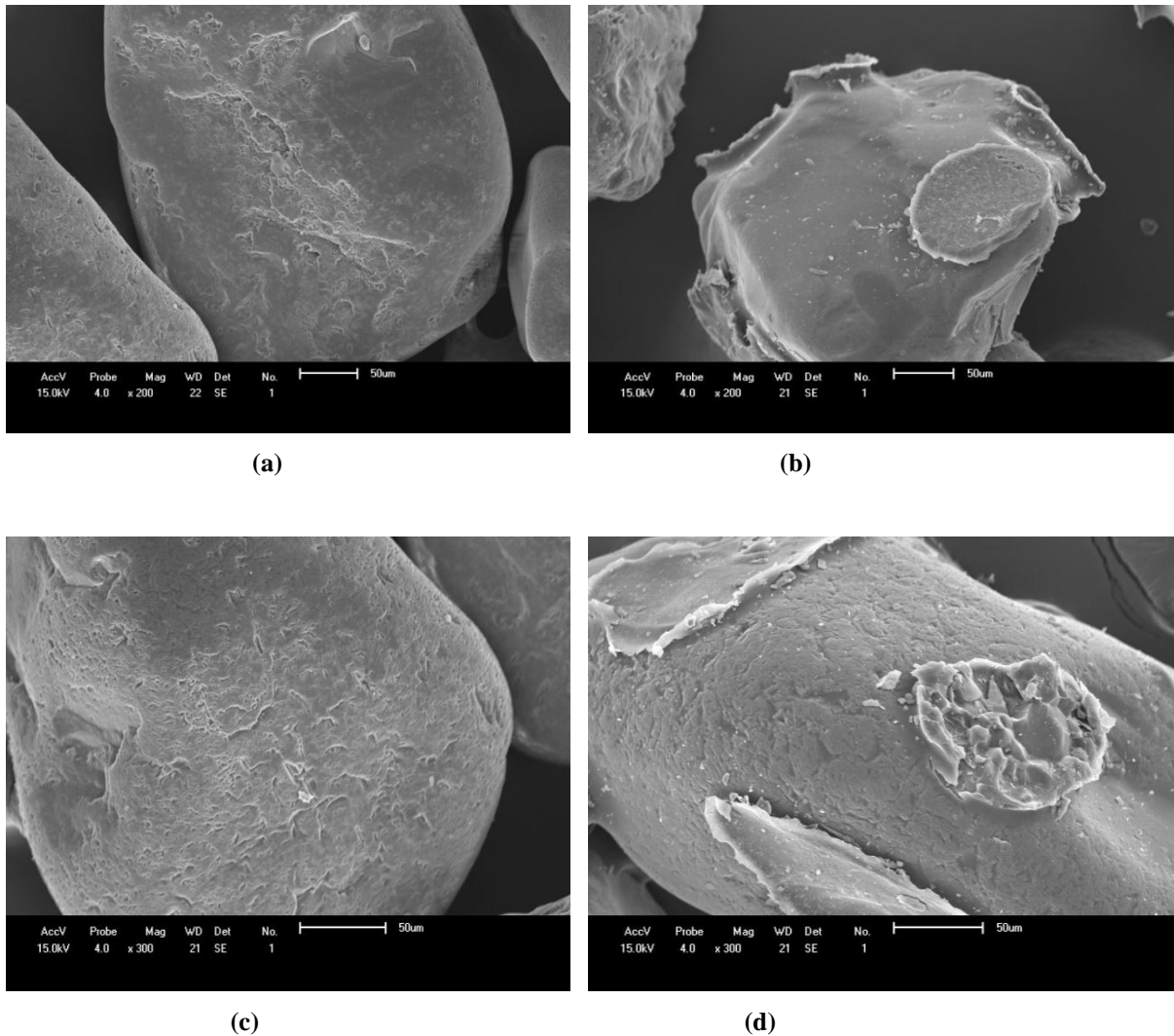
Parâmetros	Unidade	LQ*	Resultados analíticos
Porcentagem de sólidos	% m/m	0,05	99,5
Pentaclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2-Metil-4,6-dinitrofenol	mg/kg	0,5	<0,5
2-Clorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2,4-Dimetilfenol	mg/kg	0,5	<0,5
<b>Fenol</b>	<b>mg/kg</b>	<b>0,5</b>	<b>5,3</b>
2,4-Diclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2,6-Diclorofenol	mg/kg	0,5	<0,5
4-Cloro-3-Metilfenol	mg/kg	0,5	<0,5
2,4,6-Triclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2,4,5-Triclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2,3,4,6-Tetraclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2-Metilfenol (0-Cresol)	mg/kg	0,003	<0,003
2-Metilfenol (m+p-Cresol)	mg/kg	0,005	<0,005
2-Nitrofenol	mg/kg	0,5	<0,5
4-Nitrofenol	mg/kg	0,5	<0,5

\*LQ: Limite de Quantificação.

Os resultados da Tabela 13 indicam somente a presença de fenol na AIR antes dos experimentos de co-pirólise. Tendo em vista que a AIR utiliza como ligante uma resina fenol-formaldeído o resultado está dentro do esperado.

#### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em grãos de areia com e sem a presença da resina polimérica (**Figura 23**).



**Figura 23:** (a) e (c) MEV dos grãos de areia sem a presença da resina polimérica. (b) e (d) MEV dos grãos de areia com a presença da resina polimérica.

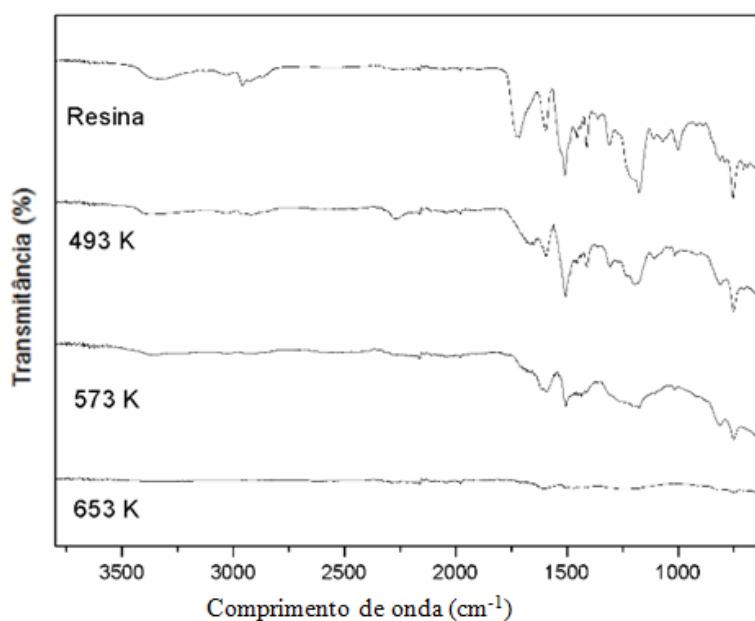
As **Figuras 23 (a) e (c)** mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com um aumento de 200 e 300 vezes de dois grãos de areia sem a presença da resina polimérica. Observa-se que a superfície dos grãos é aparentemente rugosa, enquanto que nas **Figuras 23 (b) e (d)**, obtidas com um aumento de 200 e 300 vezes, respectivamente, é possível identificar uma camada na superfície do grão, evidenciando a presença da resina polimérica.

### 5.3 Caracterização da Resina Polimérica

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise da resina polimérica presente na AIR.

#### 5.3.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) basicamente mede a energia transmitida em relação à incidente em um determinado comprimento de onda associado à estrutura da amostra. Na **Figura 24** são apresentados os espectros referentes à resina polimérica a temperatura ambiente, 493 e 573 K. Na temperatura de 653 K fica evidente a degradação da resina, resultando apenas o *char* formado.

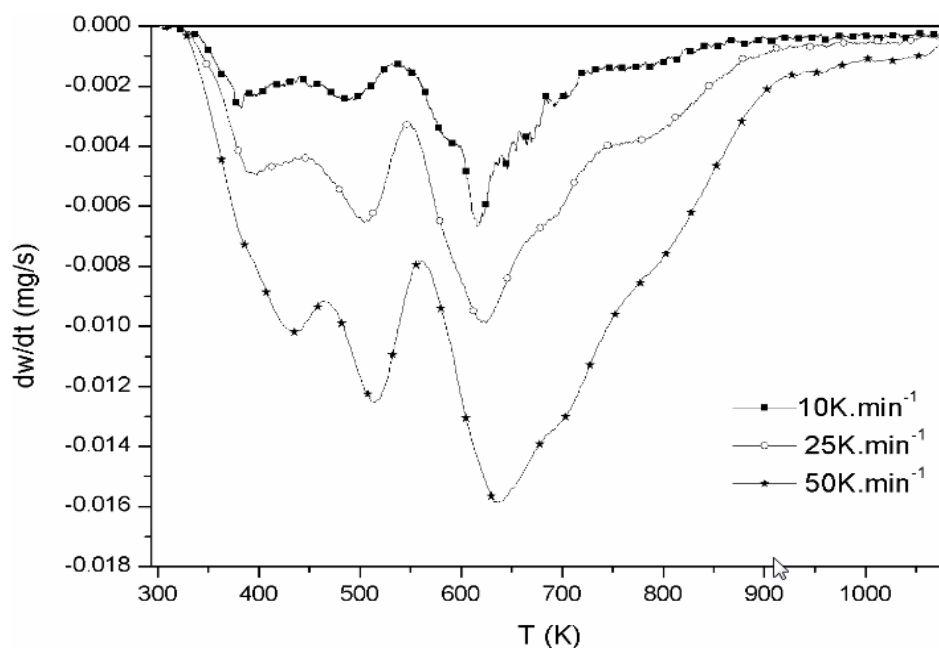


**Figura 24:** FTIR da resina polimérica a diferentes temperaturas e do *char* formado na temperatura de 653 K.

Quando o espectro da resina à temperatura ambiente é analisado, pode-se perceber um pico no comprimento de onda de  $1720\text{ cm}^{-1}$ , típico das ligações C=O dos aldeídos; um pico fino e de intensidade média em aproximadamente  $1595\text{ cm}^{-1}$ , característico das vibrações de núcleo aromático C=C e também um pico intenso em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , peculiar da ligação C-O dos grupos fenólicos. O pico presente no comprimento de onda próximo a  $750\text{ cm}^{-1}$  é característico do grupo  $-(\text{CH}_2)_n$ . Pode-se observar que com o aumento da temperatura os picos perdem a intensidade, evidenciando a degradação térmica da resina polimérica.

### 5.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise da resina polimérica

A **Figura 25** apresenta a DTG da resina polimérica obtida em diferentes taxas de aquecimento (10, 25 e 50 K.min<sup>-1</sup>) no intervalo de temperatura compreendido entre 298 e 1073 K.



**Figura 25:** DTG da resina polimérica obtida nas diferentes taxas de aquecimento (10, 25 e 50 K.min<sup>-1</sup>) no intervalo de temperatura entre 298 e 1073 K.

Todas as curvas são deslocadas para uma temperatura mais elevada com o aumento da taxa de aquecimento, verificando que ocorre um processo de ativação térmica durante a degradação (LUA & SU, 2006). A partir da DTG é possível determinar a temperatura onde a taxa de reação é máxima ( $T_{max}$ ). A DTG permite identificar três regiões distintas, correspondentes a 3 taxas de reação máximas. A partir disto, foram definidas as regiões de trabalho: primeira região-R<sub>1</sub> (de 353 a 443 K), segunda região-R<sub>2</sub> (443-553 K) e terceira região-R<sub>3</sub> (553-773 K). A **Tabela 14** apresenta a temperatura onde a taxa de reação é máxima ( $T_{max}$ ) nas respectivas taxas de aquecimento.

**Tabela 14:** Temperaturas máximas nas três regiões.

	$T_{max}$ (K)		
	R1	R2	R3
<b>5 K.min<sup>-1</sup></b>	442,0	479,9	555,7
<b>10 K.min<sup>-1</sup></b>	382,2	481,9	615,7
<b>15 K.min<sup>-1</sup></b>	404,7	496,0	623,8

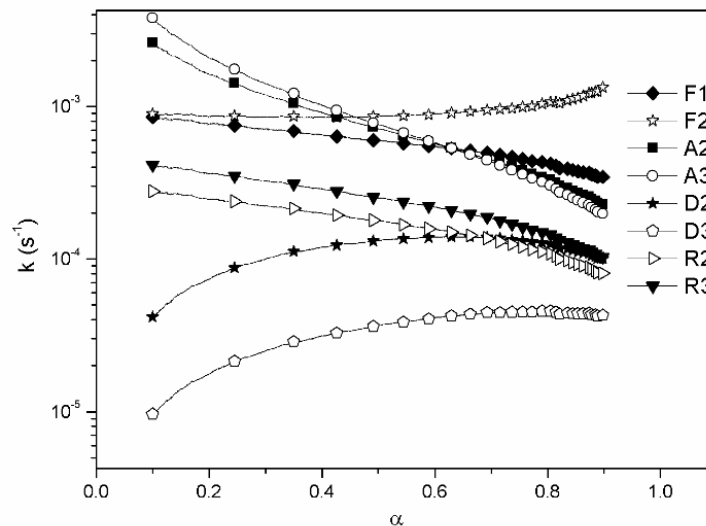


<b>25 K.min<sup>-1</sup></b>	396,4	503,1	624,9
<b>50 K.min<sup>-1</sup></b>	433,1	515,1	636,5

### 5.3.2.1 Cinética Isotérmica

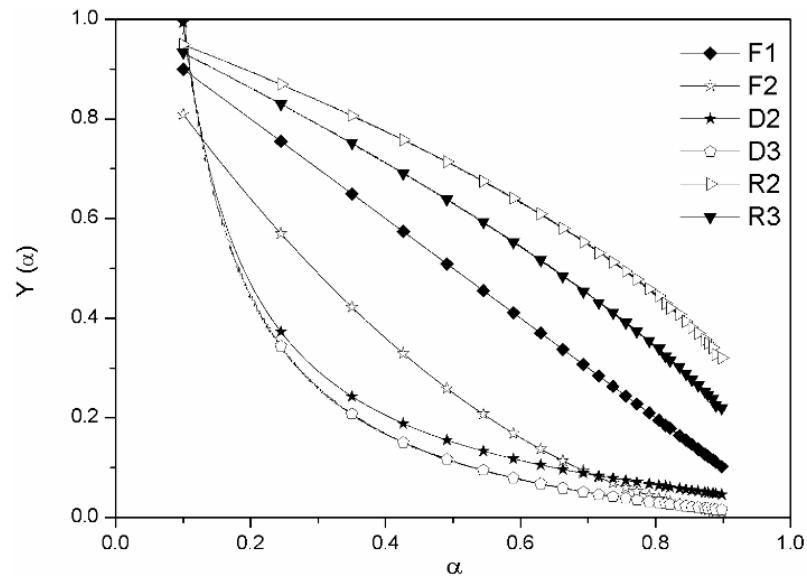
Para determinar o mecanismo que descreve a degradação térmica da resina polimérica é necessário avaliar a constante da taxa de reação ( $k$ ). Em condições isotérmicas e, se a função  $f(\alpha)$  escolhida é apropriada, a constante da taxa de reação permanece constante em relação a conversão (CAPART *et al.*, 2004).

A partir da Eq. (6), diferentes mecanismos cinéticos foram avaliados. Como se pode observar na **Figura 26**, a constante da taxa de reação variou significativamente para os mecanismos de Avrami-Erofeev e permaneceu relativamente constante para os demais mecanismos avaliados.



**Figura 26:** Variação da constante da taxa de reação para os diferentes mecanismos na temperatura de 573 K.

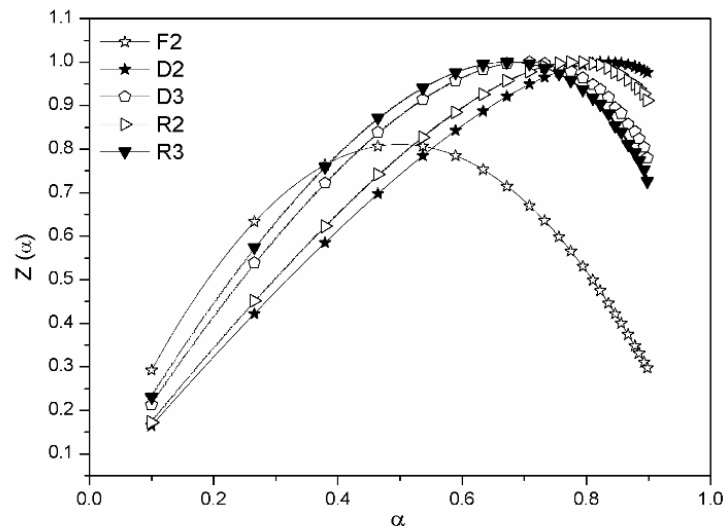
Para a confirmação do mecanismo, as funções  $Z(\alpha)$  e  $Y(\alpha)$  foram utilizadas de acordo com as Eq. (13) e (15). A **Figura 27** mostra o comportamento da função  $Y(\alpha)$  para os seguintes mecanismos: F1, F2, D2, D3, R2 e R3.



**Figura 27:** Função  $Y(\alpha)$  normalizada para a temperatura de 573 K.

Considerando que os mecanismos R2 e R3 apresentaram comportamento convexo, F1 comportamento linear e D2, D3 e F2 comportamento côncavo, a função  $Y(\alpha)$  está de acordo com o previsto para todos os mecanismos.

A **Figura 28** apresenta o comportamento da função  $Z(\alpha)$  para os seguintes mecanismos: F2, D2, D3, R2 e R3. Não é possível avaliar o mecanismo de F1 usando a função  $Z(\alpha)$ .



**Figura 28:** Função  $Z(\alpha)$  normalizada para a temperatura de 573 K.

Os máximos da função  $Z(\alpha)$  (Figura 28) para os mecanismos de F2, D2, D3 e R3 estão em concordância com os valores esperados (Tabela 8), enquanto que o mecanismo R2 não está de acordo com os valores estabelecidos. As conversões previstas para os possíveis

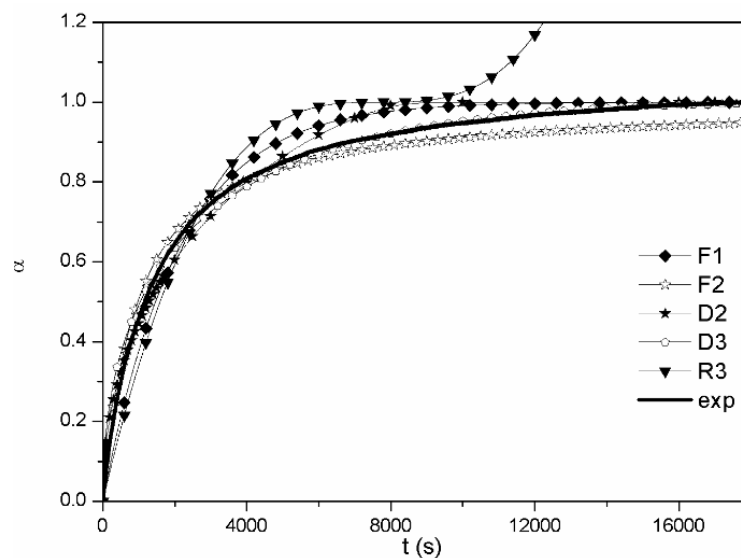
mecanismos de degradação podem ser obtidas usando as equações fornecidas na **Tabela 15**. As conversões preditas foram obtidas a partir da média constante da taxa de reação ( $\bar{k}$ ), de acordo com a Eq.(6).

**Tabela 15:** Conversões preditas ( $\alpha$ ) para os diferentes mecanismos de reação.

	Mecanismo	$\alpha$
Reação Química	F1	$-e^{-kt} + 1$
	F2	$-\frac{1}{kt+1} + 1$
Difusão	Equação de Valensi (D2)	$-e^{w\left(\frac{-1+kt}{e}\right)+1} + 1$
	Equação de Jander (D3)	$-(\sqrt{kt}+1)^3 + 1$
<i>Phase Boundary Reaction</i>	<i>Contracting Cylinder (R3)</i>	$-(-kt+1)^3 + 1$

W: Lambert W function

A **Figura 29** apresenta o desempenho de vários mecanismos (F1, F2, D2, D3, R3) na descrição dos dados experimentais. Nas conversões mais baixas (abaixo de 0,8), não foi possível identificar o mecanismo que melhor ajusta os dados experimentais. Para as conversões acima de 0,8, os mecanismos F1, F2, D2 e R3 não concordam com os dados experimentais, indicando que a cinética é controlada por difusão (D3). Mudanças nas altas conversões são atribuídas a um aumento no número de ligações cruzadas (JANKOVIC, 2010). Além disto, o aumento da viscosidade do polímero a conversões elevadas contribui para modificações no mecanismo controlador da reação (FRANCIS *et al.*, 2006).



**Figura 29:** Valores preditos e experimentais na temperatura de 573 K.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para conversões abaixo de 0,8 o mecanismo foi determinado pela avaliação do desvio ( $S_D$ ) em relação aos dados experimentais. O desvio é obtido a partir da seguinte equação:

$$S_D = \sqrt{\sum (\alpha_{cal} - \alpha_{exp})^2 / (z-1)}, \quad (18)$$

Onde  $\alpha_{cal}$  são os dados preditos,  $\alpha_{exp}$  são os dados experimentais e Z é o número de dados experimentais. A **Tabela 16** fornece os valores dos desvios para os mecanismos que mais se aproximam dos dados experimentais para as conversões abaixo de 0,8.

**Tabela 16:** Valores dos desvios para os mecanismos F1, F2, D3 e R3 para as diferentes temperaturas.

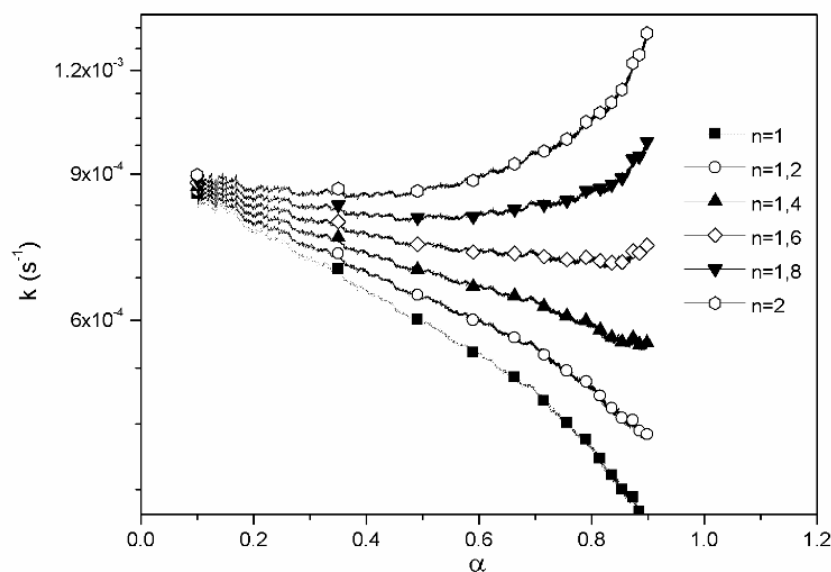
Mecanismos	Conversões de 0 a 0,8		
	553 K	573 K	593 K
<b>F1</b>	0,063	0,050	0,072
<b>F2</b>	0,012	0,013	0,016
<b>D3</b>	0,036	0,039	0,117
<b>R3</b>	0,101	0,085	0,083

Em todas as temperaturas avaliadas, o mecanismo de F2 apresentou o menor desvio em relação aos dados experimentais, indicando que o controle cinético ocorre pela reação química.

O desempenho do modelo de reação química melhora quando a ordem de reação (n) é determinada. As conversões preditas ( $\alpha_{cal}$ ) e a ordem de reação (n) que fornece o melhor ajuste aos dados experimentais são obtidas usando a Equação 19.

$$\alpha_{cal} = -\left(kt \cdot (n-1) + 1\right)^{\frac{1}{1-n}} + 1 \quad (19)$$

Se a ordem da reação (n) é escolhida de forma adequada, a constante da taxa de reação não deve variar significativamente com a conversão. A **Figura 30** mostra que a constante da taxa de reação fica mais estável para ordens de reação entre 1,4 e 1,8.



**Figura 30:** Comportamento da constante da taxa de reação para as diferentes ordens de reação na temperatura de 573 K.

A **Tabela 17** fornece os desvios para ordens de reação entre 1,4 e 1,9 em conversões abaixo do que 0,8. As ordens de reação que exibiram o menor desvio foram 1,7, 1,6 e 1,9 nas temperaturas de 553, 573e 593 K, respectivamente.

**Tabela 17:** Desvios calculados utilizando a constante da taxa de reação média ( $\alpha < 0,8$ ).

n	553 K	573 K	593 K
1,4	0,0264	0,0236	0,0506
1,5	0,0217	0,0160	0,0427
1,6	0,0187	0,0003	0,0347
1,7	0,0181	0,0066	0,0266
1,8	0,0205	0,0122	0,0187
1,9	0,0250	0,0202	0,0113

Uma vez definido o mecanismo de reação, é possível determinar a constante da taxa de reação. A **Tabela 18** apresenta a constante da taxa de reação média para o mecanismo  $F_n$  ( $\alpha < 0,8$ ) usando as ordens de reação que exibiram o melhor ajuste aos dados experimentais.

**Tabela 18:** Constante da taxa de reação média para as diferentes temperaturas ( $\alpha < 0,8$ ).

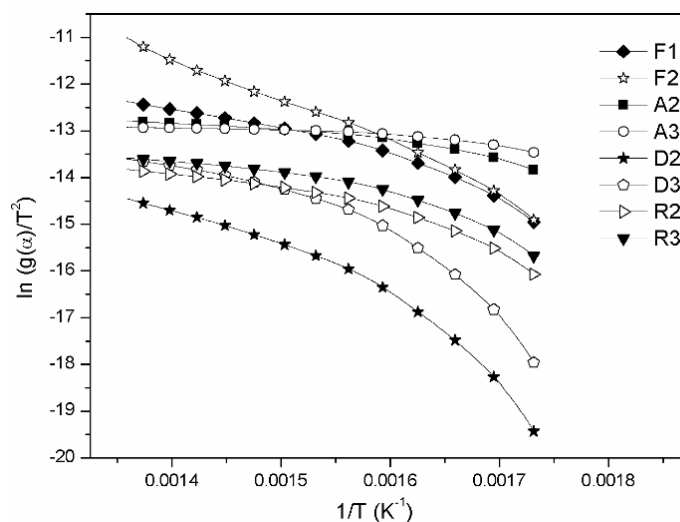
T(K)	$\bar{k}$ (s <sup>-1</sup> )	$\sigma$
553	4, 25.10 <sup>-4</sup>	4, 49.10 <sup>-5</sup>
573	7, 42.10 <sup>-4</sup>	5, 03.10 <sup>-5</sup>
593	1, 05.10 <sup>-3</sup>	7, 70.10 <sup>-5</sup>

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da equação de Arrhenius, a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial (A) foram obtidos no intervalo de temperatura de 553 a 593K nas conversões abaixo de 0,8. A energia de ativação e o fator pré-exponencial foram determinados como sendo  $61,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $3,13.10^2 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

### 5.3.2.2 Cinética não-isotérmica

Diferentes mecanismos cinéticos foram testados (F1, F2, A2, A3, D2, D3, R2, R3) nas seguintes taxas de aquecimento: 5, 7, 10, 15, 25 e 50  $\text{K.min}^{-1}$ . A **Figura 31** apresenta os resultados para o método de Coats-Redfern na terceira região. As demais regiões apresentaram um comportamento semelhante.



**Figura 31:** Diferentes mecanismos testados para o método de Coats-Redfern, na taxa de aquecimento de  $15 \text{ K.min}^{-1}$ .

A partir da **Tabela 19** é possível identificar que os mecanismos de F1 e F2 apresentaram os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) mais elevados, indicando que a reação química controla a cinética da reação de pirólise da resina polimérica.

**Tabela 19:** Coeficientes de Correlação ( $R^2$ ) para os mecanismos avaliados nas diferentes taxas de aquecimento na Terceira Região.

Mecanismo	$\alpha = 7$	$\alpha = 10$	$\alpha = 15$	$\alpha = 25$	$\alpha = 50$
Primeira Ordem (F1)	0,9215	0,9369	0,9481	0,9648	0,9844
Segunda Ordem (F2)	0,9823	0,9871	0,9919	0,9953	0,9950
Avrami-Erofeev (A2)	0,8719	0,8966	0,9141	0,9425	0,9738
Avrami-Erofeev (A3)	0,7692	0,8118	0,8411	0,8957	0,9506
Equação de Valensi (D2)	0,8693	0,8906	0,9020	0,9249	0,9563
Equação de Jander (D3)	0,9081	0,9245	0,9350	0,9525	0,9756
Contracting Sphere (R2)	0,8831	0,9039	0,9169	0,9398	0,9687
Contracting Cylinder (R3)	0,8600	0,8837	0,8975	0,9239	0,9579

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma vez definido o mecanismo de reação, a ordem da reação foi determinada. A **Tabela 20** apresenta as ordens de reação que apresentaram o melhor ajuste aos dados experimentais.

**Tabela 20:** Ordens de reação para as diferentes taxas de aquecimento.

$\beta(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$n(\mathbf{R}_1)$	$\mathbf{R}^2$	$n(\mathbf{R}_2)$	$\mathbf{R}^2$	$n(\mathbf{R}_3)$	$\mathbf{R}^2$
<b>7</b>	1,4	0,9961	2,0	0,9971	3,0	0,9961
<b>10</b>	1,9	0,9934	2,0	0,9986	3,0	0,9960
<b>15</b>	1,5	0,9944	1,9	0,9982	2,6	0,9963
<b>25</b>	1,5	0,9975	1,4	0,9978	2,2	0,9961
<b>50</b>	2,0	0,9861	1,1	0,9945	1,7	0,9962

Os dados das ordens de reação foram usados para determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial (A), utilizando os métodos de Coats-Redfern (CR), MacCallum-Tanner (MT) e Van Krevelen (VK) em diferentes taxas de aquecimento. Os resultados são fornecidos na **Tabela 21**.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

**Tabela 21:** Valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial obtidos utilizando diferentes métodos de ajuste.

	R <sub>1</sub>				R <sub>2</sub>			R <sub>3</sub>		
	$\beta$ (K.min <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CR	7	62,37	3,05.10 <sup>7</sup>	0,9961	89,03	1,04.10 <sup>9</sup>	0,9971	111,99	7,36.10 <sup>8</sup>	0,9961
	10	68,96	6,18.10 <sup>8</sup>	0,9934	90,46	1,97.10 <sup>9</sup>	0,9986	112,43	1,01.10 <sup>9</sup>	0,9960
	15	60,07	3,87.10 <sup>7</sup>	0,9944	90,19	2,59.10 <sup>9</sup>	0,9982	98,29	6,73.10 <sup>7</sup>	0,9963
	25	63,14	1,61.10 <sup>8</sup>	0,9975	76,04	8,11.10 <sup>7</sup>	0,9978	88,50	1,08.10 <sup>7</sup>	0,9961
	50	70,95	4,44.10 <sup>9</sup>	0,9861	62,49	4,04.10 <sup>6</sup>	0,9945	73,09	6,17.10 <sup>5</sup>	0,9962
MT	7	60,94	2,13.10 <sup>7</sup>	0,9968	89,37	1,02.10 <sup>9</sup>	0,9976	114,89	1,24.10 <sup>9</sup>	0,9969
	10	67,40	4,05.10 <sup>8</sup>	0,9945	90,65	1,89.10 <sup>9</sup>	0,9988	115,35	1,70.10 <sup>9</sup>	0,9966
	15	58,49	2,66.10 <sup>7</sup>	0,9955	90,37	2,47.10 <sup>9</sup>	0,9984	101,15	1,12.10 <sup>8</sup>	0,9970
	25	61,59	1,09.10 <sup>8</sup>	0,9998	76,13	7,90.10 <sup>7</sup>	0,9982	91,36	1,81.10 <sup>7</sup>	0,9969
	50	69,48	2,92.10 <sup>9</sup>	0,9883	62,52	4,11.10 <sup>6</sup>	0,9957	76,09	1,07.10 <sup>6</sup>	0,9972
VK	7	63,08	3,55.10 <sup>7</sup>	0,9958	99,42	1,16.10 <sup>10</sup>	0,9959	100,48	6,49.10 <sup>7</sup>	0,9953
	10	69,34	6,56.10 <sup>8</sup>	0,9938	92,12	2,79.10 <sup>9</sup>	0,9983	111,51	7,73.10 <sup>8</sup>	0,9962
	15	64,02	1,22.10 <sup>8</sup>	0,9945	94,67	7,33.10 <sup>9</sup>	0,9983	99,17	7,34.10 <sup>7</sup>	0,9963
	25	65,68	3,32.10 <sup>8</sup>	0,9972	81,49	2,91.10 <sup>8</sup>	0,9977	89,57	1,22.10 <sup>7</sup>	0,9959
	50	79,93	5,82.10 <sup>10</sup>	0,9891	69,19	1,94.10 <sup>7</sup>	0,9952	75,66	9,27.10 <sup>5</sup>	0,9960



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira região fica evidente um aumento da energia de ativação para as taxas de aquecimento superiores a  $15 \text{ K.min}^{-1}$ . Na segunda região, a energia de ativação ( $E_a$ ) permanece relativamente constante até a taxa de aquecimento de  $15 \text{ K.min}^{-1}$ , enquanto na terceira região, a energia de ativação permanece relativamente constante até  $10 \text{ K.min}^{-1}$ . A partir de  $10 \text{ K.min}^{-1}$  a energia de ativação diminui com o aumento da taxa de aquecimento.

Para todas as taxas de aquecimento ocorre um aumento da energia de ativação da região 1 para a 3, exceto para  $50 \text{ K.min}^{-1}$ , onde a energia de diminui da região 1 para a 2 e posteriormente aumenta da região 2 para a 3.

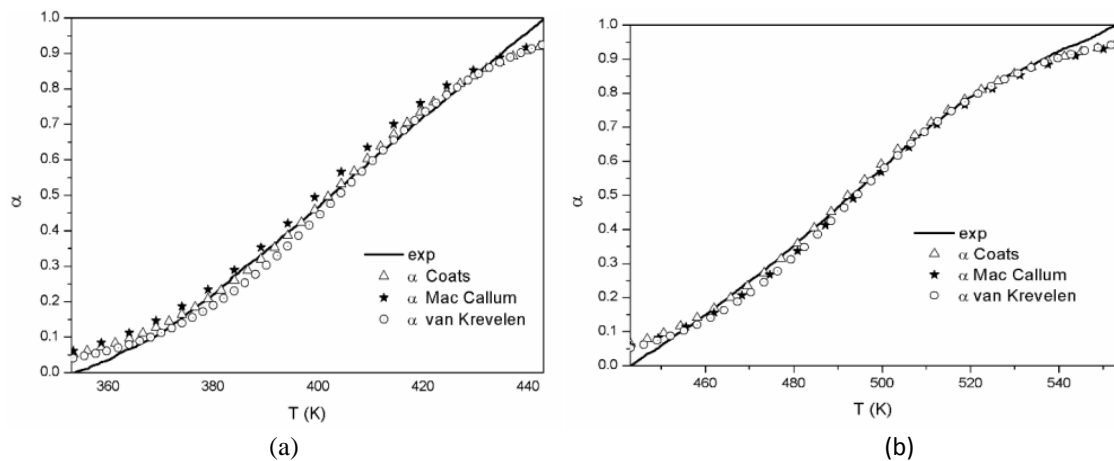
Integrando a Eq.(7), a seguinte expressão é obtida:

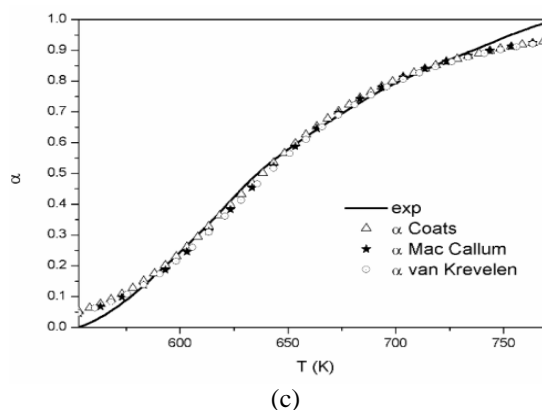
$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(u) = \frac{AE}{\beta R} \int_{\infty}^{\alpha} \frac{e^{-u}}{u^2} du, \quad (20)$$

Onde  $p(u)$  é a integral da temperatura de Arrhenius ( $u = E_a/RT$ ). O lado direito da Eq. (20) não pode ser integrado analiticamente. Assim, uma aproximação para a integral da temperatura de Arrhenius foi proposta por TANG *et al.*, (2003).

$$-\ln p(u) = 0.37773896 + 1.89466100 \ln u + 1.00145033u \quad (21)$$

A **Figura 32** apresenta uma comparação entre os dados experimentais e os preditos para a cinética não-isotérmica nas três regiões. A Equação 19 foi utilizada para obter as conversões preditas.





**Figura 32:** Dados experimentais e preditos para a taxa de aquecimento de  $15 \text{ K. min}^{-1}$ : (a)  $R_1$ , (b)  $R_2$  e (c)  $R_3$ .

Como pode ser observado na Figura 32 (a, b, c), todos os valores previstos possuem uma boa concordância com os dados experimentais para conversões entre 0,1 e 0,9.

Os desvios ( $S_D$ ) calculados através da Eq.(18) para os métodos não-isotérmicos (CR/MC/VK) são fornecidos na **Tabela 22**.

**Tabela 22:** Desvios para os métodos não-isotérmicos nas três regiões.

$\beta \text{ (K.min}^{-1}\text{)}$	CR			MC			VK		
	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_1$	$R_2$	$R_3$
<b>7</b>	0,0224	0,0217	0,0019	0,0316	0,0277	0,0018	0,0252	0,0426	0,0025
<b>10</b>	0,0265	0,0205	0,0259	0,0303	0,0249	0,0259	0,0283	0,0225	0,0290
<b>15</b>	0,0249	0,0202	0,0240	0,0387	0,0241	0,0241	0,0276	0,0232	0,0266
<b>25</b>	0,0208	0,0197	0,0228	0,0311	0,0200	0,0222	0,0226	0,0243	0,0252
<b>50</b>	0,0592	0,0259	0,0225	0,0342	0,0269	0,0209	0,0472	0,0309	0,0243

Com a exceção da taxa de aquecimento de  $50 \text{ K.min}^{-1}$ , o método de Coats-Redfern exibiu o menor desvio em relação aos dados experimentais na região 1. Na segunda região o método de Coats-Redfern novamente apresentou o melhor desempenho para descrever os dados experimentais. Na terceira região o método de MacCallum-Tanner teve um melhor desempenho nas taxas de 7, 25 e  $50 \text{ K.min}^{-1}$ , enquanto para a taxa aquecimento de  $10 \text{ K.min}^{-1}$  os métodos de Coats-Redfern e MacCallum-Tanner apresentaram desempenho equivalente.

A cinética da pirólise da resina polimérica pode ser descrita pelo mecanismo Fn, para conversões abaixo de 0,8 e por um processo de difusão (D3) para as conversões acima de 0,8.

A principal região de desvolatilização da resina polimérica ocorre entre 553 e 773 K. A resina polimérica é degradada acima de 650 K, indicando que o aquecimento acima desta temperatura resulta na remoção da resina polimérica presente na AIR. Assim, a pirólise da

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

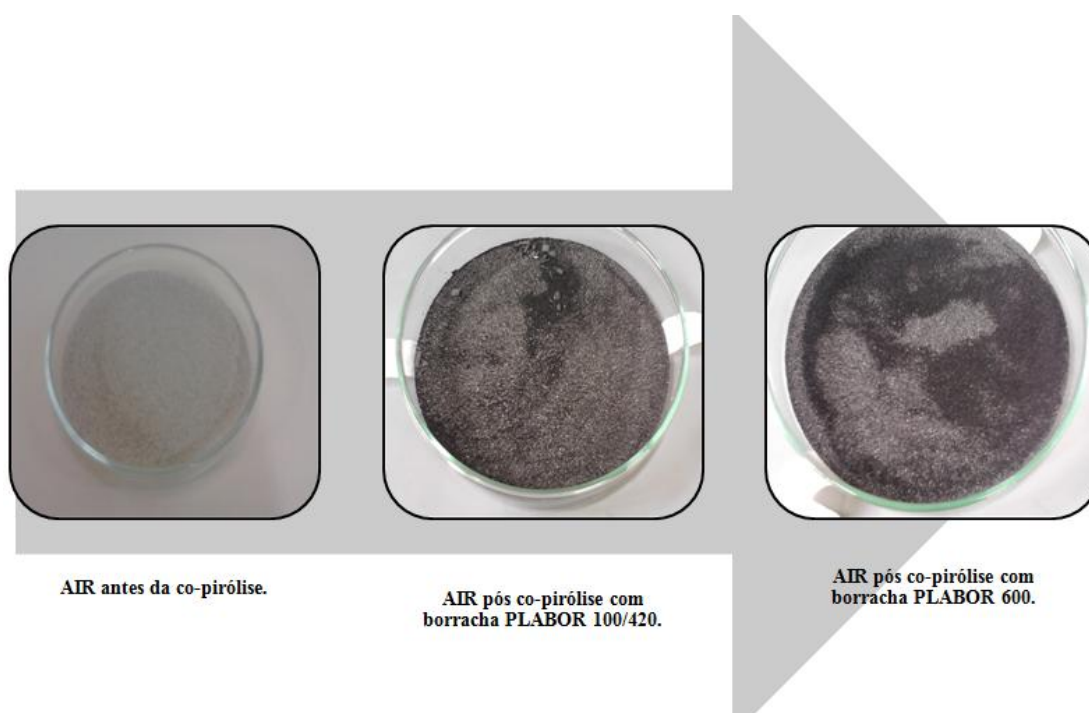
---

areia contaminada é um método alternativo para o tratamento das areias de fundição provenientes do setor de macharia.

### 5.4 Produtos da co-pirólise

Ao final de cada experimento, eram removidos o leito (composto do suporte e do *char*), o *char* presente no primeiro borbulhador e a mistura de óleo pirolítico e álcool isopropílico presente nos borbulhadores.

A AIR, que serviu como suporte do leito, foi removida após os ensaios, apresentando um aspecto mais escuro após a co-pirólise, tanto com a borracha PLABOR 100/420, quanto com a borracha PLABOR 600. Esta coloração, possivelmente, está associada à presença do *char*, conforme se pode observar na **Figura 33**.



**Figura 33:** AIR utilizada nos ensaios de co-pirólise.

A concentração de fenóis presente nas amostras de AIR após os ensaios de co-pirólise com as borrachas PLABOR 100/420 e PLABOR 600 são apresentados nas **Tabelas 23 e 24**.

**Tabela 23:** Concentração de fenóis na AIR após a co-pirólise com a borracha PLABOR 100/420.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>LQ*</b>	<b>Resultados analíticos</b>
<b>Porcentagem de sólidos</b>	% m/m	0,05	100
<b>Pentaclorofenol</b>	mg/kg	0,003	<0,002
<b>2-Metil-4,6-dinitrofenol</b>	mg/kg	0,5	<0,05
<b>2-Clorofenol</b>	mg/kg	0,003	<0,002
<b>2,4-Dimetilfenol</b>	mg/kg	0,5	<0,05
<b>Fenol</b>	<b>mg/kg</b>	<b>0,5</b>	<b>&lt;0,05</b>
<b>2,4-Diclorofenol</b>	mg/kg	0,003	<0,002
<b>2,6-Diclorofenol</b>	mg/kg	0,5	<0,05
<b>4-Cloro-3-Metilfenol</b>	mg/kg	0,5	<0,05
<b>2,4,6-Triclorofenol</b>	mg/kg	0,003	<0,002
<b>2,4,5-Triclorofenol</b>	mg/kg	0,003	<0,002
<b>2,3,4,6-Tetraclorofenol</b>	mg/kg	0,003	<0,002
<b>2-Metilfenol (0-Cresol)</b>	mg/kg	0,003	<0,002
<b>2-Metilfenol (m+p-Cresol)</b>	mg/kg	0,005	<0,005
<b>2-Nitrofenol</b>	mg/kg	0,5	<0,05
<b>4-Nitrofenol</b>	mg/kg	0,5	<0,05

\*LQ: Limite de Quantificação.

Conforme mostra a Tabela 23, não foi possível identificar nenhuma espécie de fenol após a co-pirólise com a borracha PLABOR 100/420. A partir deste resultado fica evidente a degradação da resina fenol-formaldeído presente na AIR durante a co-pirólise.

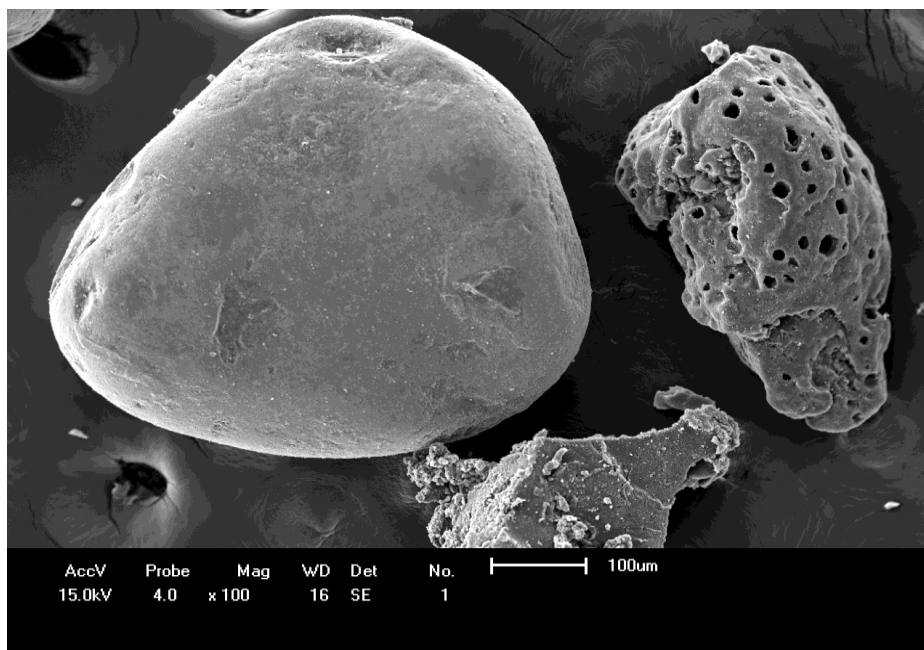
**Tabela 24:** Concentração de fenóis na AIR após a co-pirólise com a borracha PLABOR 600.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>LQ*</b>	<b>Resultados analíticos</b>
Porcentagem de sólidos	% m/m	0,05	100
Pentaclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2-Metil-4,6-dinitrofenol	mg/kg	0,5	<0,05
2-Clorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2,4-Dimetilfenol	mg/kg	0,5	<0,05
<b>Fenol</b>	<b>mg/kg</b>	<b>0,5</b>	<b>&lt;0,05</b>
2,4-Diclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2,6-Diclorofenol	mg/kg	0,5	<0,05
4-Cloro-3-Metilfenol	mg/kg	0,5	<0,05
2,4,6-Triclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2,4,5-Triclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2,3,4,6-Tetraclorofenol	mg/kg	0,003	<0,003
2-Metilfenol (0-Cresol)	mg/kg	0,003	<0,003
2-Metilfenol (m+p-Cresol)	mg/kg	0,005	<0,005
2-Nitrofenol	mg/kg	0,5	<0,05
4-Nitrofenol	mg/kg	0,5	<0,05

\*LQ: Limite de Quantificação.

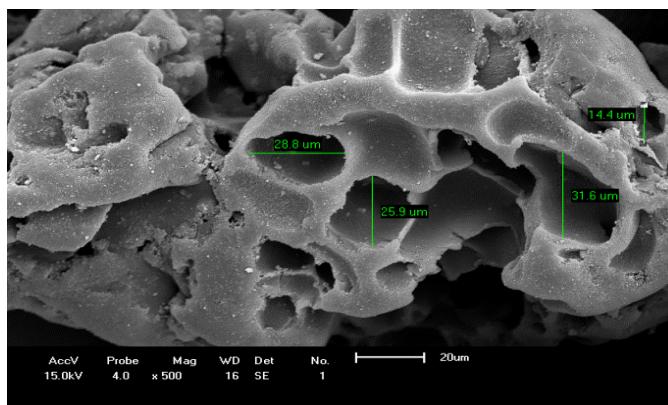
De forma semelhante à amostra PLABOR 100/420, os resultados obtidos para a amostra PLABOR 600 indicaram a ausência de compostos fenólicos na AIR após a co-pirólise, indicando a degradação da resina fenol-formaldeído presente na AIR.

A fim de confirmar a remoção da resina polimérica presente na AIR, também foram conduzidos ensaios de MEV. Na **Figura 34** observa-se a imagem obtida de uma amostra do sólido removido após um experimento utilizando AIR como suporte do leito. A referida imagem possui grande semelhança com as imagens (a) e (c) apresentadas na Figura 23 (areia isenta de resina), ou seja, indicando a remoção da resina após o processo de pirólise. A estrutura porosa no lado direito da imagem apresentada na Figura 34 possui características típicas do *char*. A imagem apresentada na Figura 34 indica que o *char* não ficou aderido à superfície dos grãos de areia.

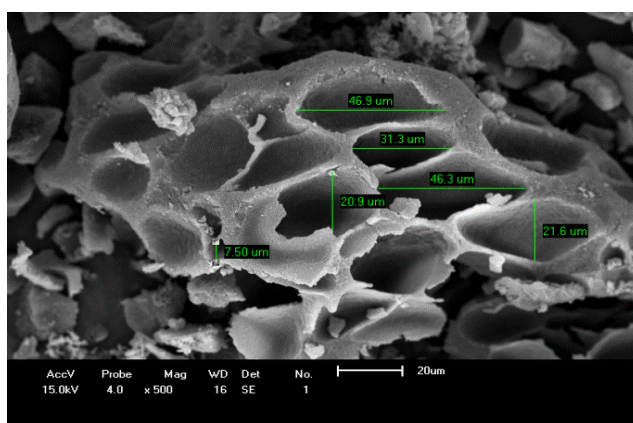


**Figura 34:** MEV do sólido removido do leito após o processo de pirólise (aumento de 100x).

O *char* coletado no primeiro borbulhador apresentou aspecto semelhante em ambos os experimentos de co-pirólise (PLABOR 100/420 / PLABOR 600). Foram produzidos 10,16g de *char* no ensaio com a borracha PLABOR 100/420 e 12,83g no ensaio com a borracha PLABOR 600. Nas **Figuras 35 e 36** são apresentadas as imagens do *char* produzido nos experimentos de co-pirólise.



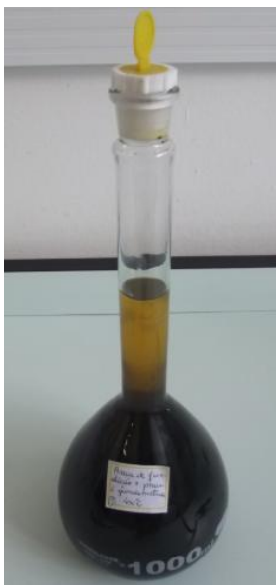
**Figura 35:** MEV do *char* obtido pela co-pirólise da AIR com Borracha PLABOR 100/420 com um aumento de 500x.



**Figura 36:** MEV produzido pela co-pirólise da AIR com Borracha PLABOR 600 obtido com um aumento de 500x.

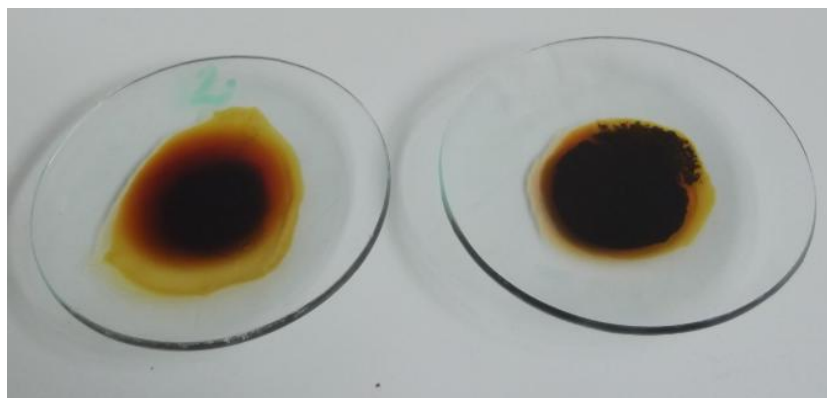
Uma avaliação das Figuras 35 (b) e 36 (b) indica que o diâmetro dos poros do *char* varia entre 7,5 e 46,9 μm. Este valor classifica o poro como mesoporo. O *char* produzido por Fernández *et al.* (2012), a partir da pirólise de pneus, também está contido nesta classificação, confirmando que o *char* produzido está em concordância com os valores apresentados na literatura. A MEV não é o ensaio mais adequado para a determinação do diâmetro dos poros. Utiliza-se o BET para avaliar volume de poros e área superficial total, no entanto a partir do MEV é possível fazer uma estimativa do tamanho dos poros.

A **Figura 37** apresenta uma amostra do óleo de pirólise condensado no álcool isopropílico presente nos borbulhadores (ensaio com a borracha PLABOR 100/420).



**Figura 37:** Amostra de óleo de pirólise na presença de álcool isopropílico.

A mistura (óleo de pirólise e álcool isopropílico) foi submetida ao processo de destilação fracionada para que fosse possível a quantificação do óleo gerado pela co-pirólise. A partir dos resultados obtidos na destilação do conteúdo dos borbulhadores foi possível definir o rendimento do óleo de pirólise: 0,46 L/kg de pneu e 0,78 L/kg de pneu para a amostra de borracha PLABOR 100/420 e para a amostra de borracha PLABOR 600, respectivamente. Ambos os resultados estão expressos em base úmida. A **Figura 38** mostra o aspecto do óleo pirolítico após o processo de destilação.



**Figura 38:** Óleo pirolítico após a destilação (PLABOR 100/420 e PLABOR 600).

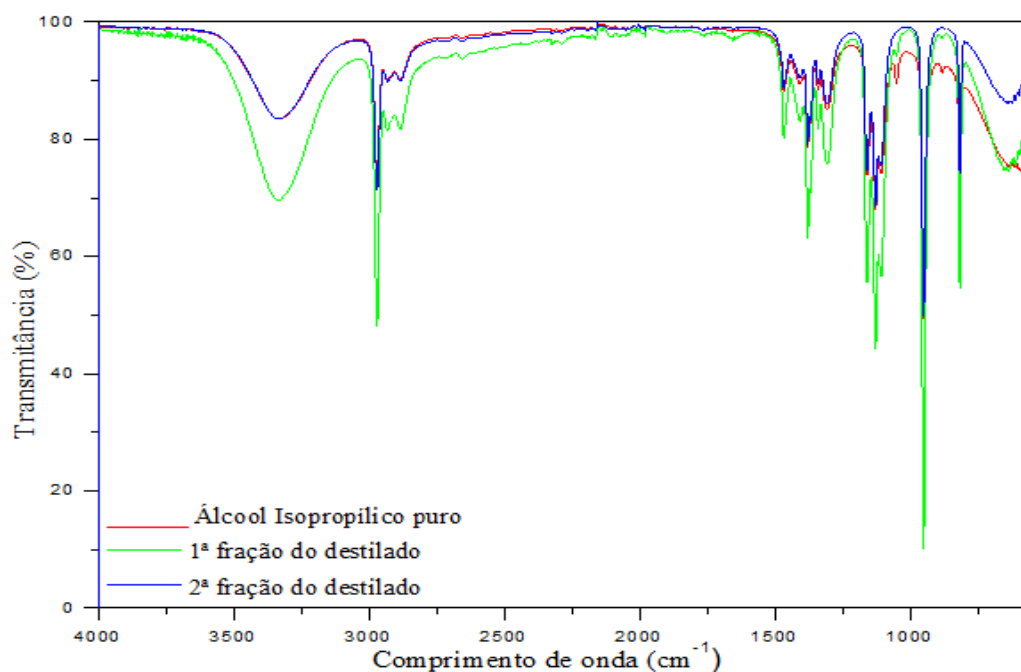
O destilado coletado no receptor do aparato utilizado para a destilação do conteúdo dos borbulhadores foi submetido ao teste de índice de refração. O resultado indicou que o índice de refração é próximo de 1,378 (próximo ao índice de refração do álcool isopropílico).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O índice de refração obtido, associado ao seu aspecto translúcido, indica que o referido destilado é composto basicamente de álcool isopropílico.

O destilado obtido a partir do conteúdo dos borbulhadores utilizados nos experimentos realizados com a borracha PLABOR 600 foi similar ao observado nos experimentos com a borracha PLABOR 100/420.

A **Figura 39** apresenta o resultado do FTIR do álcool isopropílico puro em conjunto com o FTIR das duas frações de destilado produzidas a partir da destilação do conteúdo dos borbulhadores (PLABOR 600).



**Figura 39:** Espectros do álcool isopropílico utilizado nos ensaios e das duas frações de destilado produzidas pela co-pirólise com a borracha PLABOR 600.

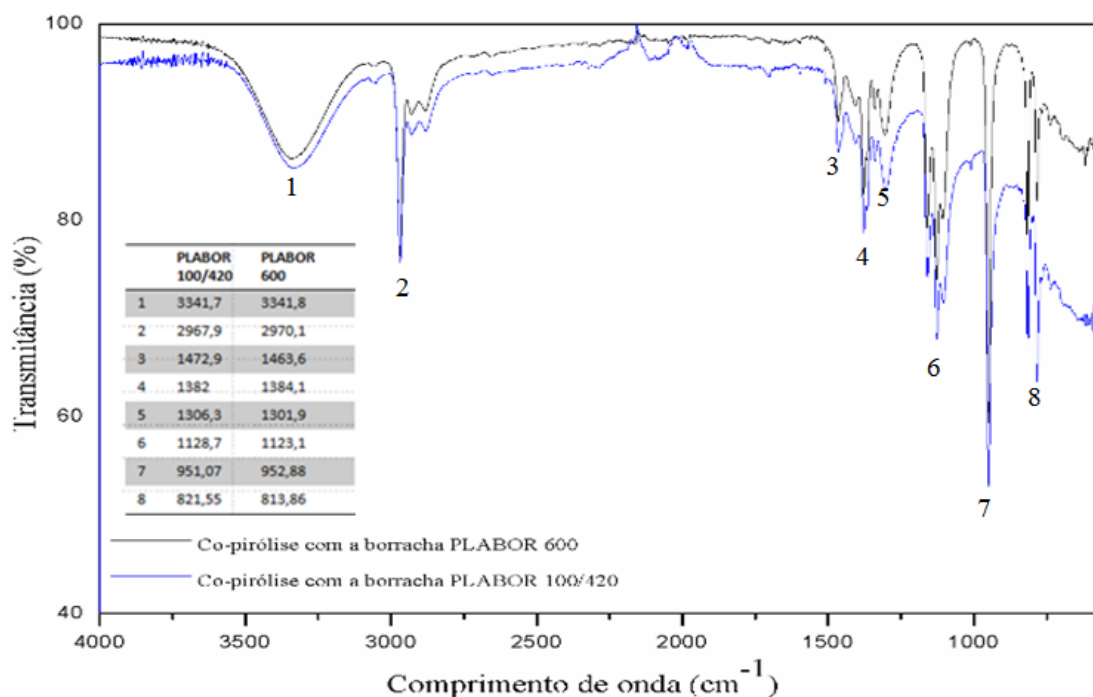
O espectro de tonalidade vermelha refere-se ao álcool isopropílico puro, enquanto a coloração verde refere-se a primeira fração de destilado, e a tonalidade azul refere-se a segunda fração de destilado. Os grupos funcionais avaliados permanecem os mesmos, quando comparados os destilados da fração original, reforçando a hipótese de que o destilado seja composto basicamente de álcool isopropílico.

O comportamento do FTIR dos destilados obtido a partir da destilação do conteúdo dos borbulhadores utilizados nos experimentos com a borracha PLABOR 100/420 é similar aos experimentos com a borracha PLABOR 600.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A **Figura 40** apresenta o resultado do FTIR do óleo pirolítico produzido a partir dos experimentos com a borracha PLABOR 100/420 e do óleo pirolítico produzido a partir dos experimentos com a borracha PLABOR 600.



**Figura 40:** FTIR do óleo pirolítico produzido a partir dos experimentos com as borrachas PLABOR 100/420 e PLABOR 600.

Os espectros obtidos, tanto para o óleo produzido a partir dos experimentos com a borracha PLABOR 100/420 quanto para a borracha PLABOR 600 estão de acordo com os valores apresentados na literatura. O primeiro pico em  $3341\text{ cm}^{-1}$  é característico da ligação O-H do grupo álcool, fenol, ou ainda ácido carboxílico (Gonzalez *et al.*, 2001). O comprimento de onda em aproximadamente  $2970\text{ cm}^{-1}$  é típico das ligações C-H dos alcanos (Williams *et al.*,1990; Gonzalez *et al.*,2001; Islam *et al.*,2008). O pico situado em aproximadamente  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,também é peculiar as ligações C-H dos alcanos (Williams *et al.*,1990). O comprimento de onda próximo a  $950\text{ cm}^{-1}$  é típico das ligações C=C dos alenos (Williams *et al.*,1990). Entre  $780$  e  $820\text{ cm}^{-1}$  aparecem os picos característicos das ligações C-H fora do plano, presentes nos compostos aromáticos (Williams *et al.*,1990; FERNÁNDEZ *et al.*, 2012 ). Assim, o óleo de pirólise é composto por uma mistura complexa de compostos orgânicos, incluindo uma proporção de alcanos e compostos aromáticos.

## 6 CONCLUSÕES

Neste item são apresentadas as conclusões obtidas a partir deste trabalho.

- ✓ Em condições isotérmicas a energia de ativação e o fator pré-exponencial da reação de pirólise da resina polimérica presente na AIR são  $61,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $3,13.10^2 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. O mecanismo controlador é reação química com ordem n (Fn).
- ✓ Em condições não-isotérmicas, a cinética da pirólise da resina polimérica também pode ser descrita pelo mecanismo Fn, para conversões abaixo de 0,8 e por um processo de difusão (D3) para as conversões acima de 0,8.
- ✓ A principal região de desvolatilização da resina polimérica ocorre entre 553 e 773 K. A resina polimérica em atmosfera inerte é degradada acima de 650 K, indicando que a operação acima desta temperatura resulta na remoção da resina polimérica presente na AIR.
- ✓ A análise imediata das duas amostras (PLABOR100/420 e PLABOR 600) apresentaram boa concordância com os resultados observados na literatura. Os resultados variam em relação aos encontrados por Islam et al. (2011), tendo em vista a origem da amostra utilizada por estes autores (pneus de bicicleta).
- ✓ Os resultados da análise elementar indicam pequenas variações entre as duas amostras (PLABOR100/420 e PLABOR 600). Os resultados tiveram boa concordância com os valores observados na literatura.
- ✓ Foram produzidos 10,16 g de *char* no ensaio com a borracha PLABOR 100/420 e 12,83 g no ensaio com a borracha PLABOR 600. O *char* produzido apresentou aspecto semelhante em ambos os experimentos de co-pirólise (PLABOR 100/420 / PLABOR 600). O diâmetro dos poros variou entre 7,5 e 46,9  $\mu\text{m}$ , faixa típica de mesoporos.

- ✓ O rendimento de óleo de pirólise foi de 0,46 L/kg de pneu (base úmida) para o ensaio de co-pirólise com a borracha PLABOR 100/420 e de 0,78 L/kg de pneu (base úmida) para o ensaio com a borracha PLABOR 600.
- ✓ O índice de refração obtido para o destilado (1,378), associado à FTIR das frações de destilado, validam a metodologia utilizada para a determinação do rendimento (L/kg pneu) de óleo de pirólise
- ✓ Os espectros obtidos a partir do FTIR, tanto para o óleo de pirólise produzido a partir dos experimentos com a borracha PLABOR 100/420, quanto para a borracha PLABOR 600, estão de acordo com os valores apresentados na literatura.
- ✓ Os ensaios de MEV da AIR após os ensaios de co-pirólise indicam a remoção da resina polimérica presente inicialmente na AIR.
- ✓ A ausência de fenóis na AIR após os ensaios de co-pirólise (PLABOR 100/420 e PLABOR 600) indicam a degradação da resina polimérica.
- ✓ A co-pirólise da AIR é um método alternativo para o tratamento das areias de fundição provenientes do setor de macharia.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste item são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

- ✓ Aplicar técnicas de ativação durante o processo de pirólise, ou seja, enquanto o *char* estiver sendo gerado, ou ainda, ativá-lo após o término do processo pirolítico. Em seguida, testar sua adsorção e direcionar a formação de micro, meso ou macroporos conforme o material a ser adsorvido.
- ✓ Testar outros tipos de resíduos no reator de leito fluidizado utilizando a areia proveniente do setor de fundição como suporte do leito.
- ✓ Otimizar as condições experimentais, testando diferentes temperaturas e tempos de residência do gás, de maneira a aperfeiçoar o processo e direcioná-lo para a formação da corrente de interesse.
- ✓ Estudar o fracionamento da fração líquida produzida (óleo pirolítico) para a obtenção de produtos químicos refinados, como por exemplo, o limoneno e o benzeno.
- ✓ Avaliar a eficiência energética do processo de pirólise no reator utilizado.

## REFERÊNCIAS

\_\_\_\_\_. ASTM D 5291/2010

\_\_\_\_\_. ASTM D-4239/2010 e1

\_\_\_\_\_. ASTM D-5865/10 ae 1

\_\_\_\_\_. CEN BT/TF 143

ABNT NBR 10.004. Resíduos Sólidos- Classificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABOULKAS, A.; HARFI, K. E.; BOUADILI, A. E.; NADIFIYINE, M.; BENCHANAA, M.; MOKHLISSE, A. Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry. **Fuel Processing Technology**, n. 90, p. 722-728, 2009.

ANDRADE, M.R.; CAVA, S.; NASCIMENTO, S.S.; BASTOS, S.L.E.; ROSSI, C.C.; PARK, C.L.; GON, B.; YU, K.Y. The regeneration of waste foundry sand and residue stabilization using coal refuse. **Journal of Hazardous Materials**, n. 203– 204, p. 176– 182, 2012.

ANDRADE, R.V. Gaseificação de Biomassa: uma análise teórica e experimental. **Tese de doutorado da Universidade Federal de Itajubá**. Itajubá, 2007.

AYLÓN, E.; FENÁNDEZ-COLINO, A.; NAVARRO, M. V.; GARCÍA, T.; MASTRAL, A. M. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. **Waste Management**, n. 30, p. 1220-1224, 2010.

BAKIS, R.; KOYUNCU, H.; DEMIRBAS, A. An investigation of waste foundry sand in asphalt concrete mixtures. **Waste Manag**, n. 24, p. 269–274, 2006.

BARTZAS, G.; KOMNITSAS, K. Solid phase studies and geochemical modelling of low-cost permeable reactive barriers, **J. Hazard Mater**, n. 183, p. 301–308, 2010.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis. **Burlington: Academic Press**, 2010.

BERRUECO, C.; ESPERANZA, E.; MASTRAL, F.J.; CEAMANOS, J.; GARCÍA-BACAICOA, P. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, n 74, p. 245–253, 2005.

CAPART, R.; KHEZAMI, L.; BURNHAM, A. K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. **Thermochimica Acta**, n. 417, p; 78-79, 2004.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, n. 201, p. 68-69, 1964.

COBETT, T. The ABCs of green sand, **Foundry Manage. Technol.** April 24, 2002.

COZ, A.; ANDRÉS, A.; SORIANO, S.; IRABIEN, A. Environmental behavior of stabilized foundry sludge. **J Hazard Mater**, n B109, p. 95–104, 2004.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, n. 50, p. 2782-2801, 2009.

DENG, A.; TIKALSKY, P.J. Geotechnical and leaching properties of flowable fill incorporating waste foundry sand. **Waste Manage**, n. 28, p. 2161–70, 2008.

DÍEZ, C.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; CARA, J.; MORÁN, A. Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. **Waste Management**, n. 24, p. 463–469, 2004.

DÍEZ, C.; SÁNCHEZ, M.E.; HAXAIRE, P.; MARTÍNEZ, O.; MORÁN, A. Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor). **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, n. 74, p. 254–258, 2005.

DUNGAN, R.; DEES, N. Use of Spinach, Radish, and Perennial Ryegrass to assess the availability of metals in waste foundry sands. **Water Air Soil Pollut**, n. 183, p. 213–223, 2007.

European Commission. Integrated pollution prevention and control. Reference document on best available techniques in the smitheries and foundries industry, 2005.

EWC. European Waste Catalogue Draft. 1999/689/Ec. Off J Eur Communities 7.1.94 and 1.1.02.

FERNÁNDEZ, A.M.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R. A.M. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres. **Journal of Hazardous Materials**, n. 203– 204, p. 236– 243, 2012.

FOX, J.T.; CANNON, F.S.; BROWN, N.R.; HUANG, H.; FURNESS, J.C. Comparison of a new, green foundry binder with conventional foundry binders. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n. 34, p. 38–45, 2012.

FRAGA, F.; NUNEZ, E. R. Activation energy for the epoxy system BADGE n Z 0/m- XDA obtained using data from thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 80, p. 776-782, 2001.

FRANCIS, B.; RAO, V. L.; POEL, G. V.; POSADA, F.; GROENINCKX, G.; RAMASWAMY, R.; THOMAS, S. Cure kinetics, morphological and dynamic analysis of diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin modified with hydroxyl terminated poly (ether ketone) containing pendent tertiary butyl groups. **Polymer**, n. 47, p. 5411-5419, 2006.

GAO, Z.; AMASAKI, I.; NAKADA, M. A description of kinetics of thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate by means of the accommodated Rn model. **Termochimica Acta**, v. 385, p. 95-103, 2002.

GAVASKAR, A.R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers, **J. Hazard Mater**, n. 68, p. 41–71, 1999.

GIÃO, D.; COSTA, O. Tecnologia da Fundação em Areia Verde. 2001. 30 p. **Monografia – Faculdade de Engenharia**, Universidade do Porto, Porto, 2001.

GONZALEZ, J.F; ENCINAR, J.M; CANITO, J.L; RODRIGUEZ, J.J. **J. Anal. Appl. Pyrol**, n 58–59, p. 667–683, 2001.

GOULART, E. A. Reciclagem Energética de pneus automotivos através de reator de leito fluidizado: uma proposta para a questão ambiental. **Dissertação de mestrado da Universidade Estadual de Campinas**. Campinas, 1999.

HEINE, H.J. Saving dollars through sand reclamation—part 1, **Foundry Manage. Technol**, n. 111, p. 22–25 e 6-10, 1983.

HOWARD, J.R. Fluidized Bed Technology- Principles and Applications. **Adam Hilger, Bristol and New York**, 214 p., 1989.

İLKILIÇA, C.; AYDIN, H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. **Fuel Processing Technology**, v. 92, i. 5, p. 1129-1135, 2011.

ISLAM, M.R.; TUSCHAR, M.S.H.K.; HANIU, H. Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladesh bicycle/rickshaw tire wastes. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, n. 82, p. 96-109, 2008.

ISLAM, M.R.; JOARDDER, M.U.H.; HASAN, S.M.; TAKAI, K.; HANIU, H. Feasibility study for thermal treatment of solid tire wastes in Bangladesh by using pyrolysis technology. **Waste Management**, n. 31, p. 2142–2149, 2011.

JANKOVIC, B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. **Chemical Engineering Journal**, n. 162, p. 331-340, 2010.

JI, S.; WAN, L.; FAN, Z. The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands. **Water Air Soil Poll**, n. 132, p. 347–64, 2001.

JIANG, H.; WANG, J.; WU, S.; WANG, B.; WANG, Z. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry. **Carbon**, n. 48, p. 352-358, 2010.

KIM, S.; KIM, Y.C. Using isothermal kinetic results to estimate the kinetic triplet of the Pyrolysis of high density polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 73, 117-121, 2005.

KUNII, D., LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering. Ed. Butterworth-Heinemann. E.U.A., 1991, pp. 1-82, 105-106.

LAHL, U. Recycling of waste foundry sands, **Sci. Total Environ**, n.114, p. 185–193, 1992.

LAREGOITI, M.F.; CABALLERO, B.M.; DE MARCO, I.; TORRES, A.; CABRERO, M.A.; CHOMÓN, M.J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, n. 71, p. 917–934, 2004.

LEE, J.M.; LEE, J.S.; KIM, J.R.; KIM, S.D. Pyrolysis of Waste Tires with Partial Oxidation in a Fluidized Bed Reactor. **Energy**. v. 20, n 10, p. 969-976, 1995.

LEUNG, D.Y.C.; YIN, X.L.; ZHAO, Z.L.; XU, B.Y.; CHEN, Y. Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. **Fuel Processing Technology**, n. 79, p. 141– 155 (2002).

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. Tradução da 3ª edição americana. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2011.

LÓPEZ, G.; OLAZAR, M.; AGUADI, R.; BILBAO, J. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, n. 89 p. 1946–1952, 2010.

LUA, A. C.; SU, J. Isothermal and non-isothermal kinetics of Kapton® polyimide. **Polymer Degradation and Stability**, n. 91, p. 144-153, 2006.

MACCALLUM, J. R.; TANNER, J. The kinetics of thermogravimetry. **European Polymer Journal**, v. 6, p. 1033-1039, 1970.

MÁLEK, J. The kinetic analysis of non-isothermal data. **Thermochimica Acta**, n. 200, p. 257-269, 1992.

MONTSERRAT, S.; MÁLEK, J.; COLOMER, P. Thermal degradation kinetics of epoxy-anhydride resins: I. Influence of a silica filler. **Thermochimica Acta**, v. 313, p. 83-95, 1998.

ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. **Renewable Energy**, n. 28, p. 2417-2433, 2003.

PINHEIRO, P.C.C. Guia de Prática de análise imediata de combustíveis sólidos. Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em [www.demec.ufmg.br](http://www.demec.ufmg.br). Acessado em 17 de Maio de 2012.

QUISSINI, C.S. Estudo da aplicação de areia descartada de fundição como material alternativo para camada de cobertura de aterro de resíduo. **Dissertação de mestrado da Universidade de Caxias do Sul**. Caxias do Sul, 2009.

REGNIER, N.; GUIBE, C. Methodology for multistage degradation of polyimide polymer. **Polymer Degradation and Stability**, n. 55, p. 165-172, 1997.

Relatório Técnico do Projeto de Assistência ao setor de energia do Ministério de Minas e Energia. Produto 35. Cadeia de Fundição, 2009.

Resolução CONAMA nº 416, de 30 de Setembro de 2009. Disponível em [www.anip.com.br](http://www.anip.com.br). Acessado em 24 de Maio de 2012.



RODRIGUEZ, I.; LAREGOITI, M.F.; CABRERO, M.A.; TORRES, A.; CHOMÓN, M.J.; CABALLERO, B. Pyrolysis of scrap tyres. **Fuel Processing Technology**, n.72, p. 9–22, 2001.

SANTURDE, A.R.; COZ, A.; VIGURI, J.R.; ANDRÉS, A. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. **Construction and Building Materials**, n. 27, p. 97–106, 2012.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria exercícios**. Editora Synergia. Rio de Janeiro, 2010.

SCHEUNEMANN, R. Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo Fenton. **Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina**. Florianópolis, 2005.

SCHLEG, F. Guide to casting and molding processes, **Eng. Cast**, n. Solut. 2, p. 18–27, 2000.

SIDDIQUE, R.; NOUMOWE, A. Utilization of spent foundry sand in controlled low-strength materials and concrete. **Resour Conserv Recycl**, n. 53, p. 27–35, 2008.

SIDDIQUE, R.; SCHUTTER, G.; NOUMOWE, A. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete. **Constr. Build. Mater**, n. 23, p. 976–980, 2009.

Standard methods for the Examination of Water e Waste Water (2005).

SUMAR-RISTOVIC, M. T.; ANDELKOVIC, K. K.; POLETI, D.; MINIC, D. M. Thermal degradation of coordination polymer [Cd (N-Boc-gly)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. **Thermochimica Acta**, n. 525, p. 25-30, 2011.

TANG, W.; Liu Y.; Zhang, H.; Wang, C. New approximate formula for Arrhenius temperature integral. **Thermochimica Acta**, n. 408, p. 39-43, 2003.

TEDESCO, M.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2ª edição. Porto Alegre, 1995.

TOLEDO, E. B. S. Método de utilização de areia de fundição e resíduos de poeira de jateamento (micro esferas de vidro) para produzir cerâmica vermelha. **Dissertação de mestrado da Universidade Federal do Paraná**. Curitiba, 2006.

U.S. EPA, Profile of the metal casting industry, EPA/310/R-97/004, p.15–22, 1997.

VAN KREVELEN, D. W.; VAN HEERDEN, C.; HUNTJENS, F. J. Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. **Fuel**, n. 30, p. 253-258, 1951.

VLAEV, L.; NEDELICHEV, N.; GYUROVA, K.; ZAGORCHEVA, M. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 81, p. 253-262, 2008.

ZANETTI, M.; GODIO, A. Recovery of foundry sands and iron fractions from an industrial waste landfill. **Resour Conserv Recycl**, n. 48, p. 396–411, 2006.

ZANETTI, M.C.; FIORE, S. Foundry processes: the recovery of green molding sands for core operations. **Resour Conserv Recycl**, n. 38, p. 234–54, 2002.

ZOLEZZI, M.; NICOLLELA, C.; FERRARA, S.; IACOBUCCI, C.; ROVATTI, M. Conventional and fast of automobile shredder residues (ASR). **Waste Management**, v. 24, i. 7, p. 691-699, 2004.

YATES, J.G. Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes. **Butterworths Monographs in Chemical Engineering**, 1983

WILLIAMS, P.T.; CUNLIFFE, A.M. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of Tyres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 44, p. 131–152, 1998.

WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; TAYLOR, D.T. **Fuel**, n 69, p 1474–1482, 1990.

WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tires and tyre components. **Fuel**, v. 74, n 9, p.1277-1283, 1995.

WILLIAMS, P.T.; BOTTRIL, R.P. Sulfur-Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in tyre Pyrolysis Oil. **Fuel**. v. 74, n 5, p. 736-742, 1995.

[www.reciclanip.com.br](http://www.reciclanip.com.br). Acessado em 08 de Agosto de 2012.