

**Jefferson Caponero**  
**Engenheiro Metalurgista**

# Reciclagem de Pneus

Trabalho apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia.

**São Paulo**  
**2002**

OK

**Jefferson Caponero**  
**Engenheiro Metalurgista**

# Reciclagem de Pneus

Trabalho apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia.

**Área de Concentração:**

Engenharia Metalúrgica

**Orientador:**

Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

**São Paulo**  
**2002**



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos 11 dias do mês de dezembro de 2002, às 13:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Jorge Alberto Soares Tenório, orientador do candidato, José Deodro Trani Capocchi, João Andrade de Carvalho Júnior, Carlos Alberto Mariotoni e Francisco Rolando Valenzuela Diaz, iniciou-se a Defesa de Tese de Doutorado do(a) Sr(a) JEFFERSON CAPONERO

Título da Tese: "RECICLAGEM DE PNEUS"
Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):

- Prof.Dr. Jorge Alberto Soares Tenório.....(aprovado)
Prof.Dr. José Deodoro Trani Capocchi.....(aprovado)
Prof.Dr. João Andrade de Carvalho Júnior.....(aprovado)
Prof.Dr. Carlos Alberto Mariotoni.....(Aprovado)
Prof.Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz.....(Aprovado)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 11 de dezembro de 2002.
A COMISSÃO JULGADORA

Handwritten signatures of the commission members on lines.

Secretária: Elisabete Apª F.S.Ramos
Obs.: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.
Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 29/01/03.

## SUMÁRIO

---

<b>Agradecimentos</b>	<b>v</b>
<b>Sumário</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xviii</b>
<b>Lista de Abreviaturas e Siglas</b>	<b>xxi</b>
<b>Resumo</b>	<b>xxii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xxiii</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Estrutura e Manufatura dos Pneus</b>	<b>6</b>
<i>Componentes do pneu</i>	6
Carcaça	7
Talões	7
Flancos	8
Banda de rodagem	8
<i>Vulcanização</i>	9
<i>Vulcanização</i>	10
<i>Desmantelamento de pneus</i>	11
<b>Pneu como Resíduo</b>	<b>13</b>
<i>Aterros, Pilhas e Lixões</i>	16
<i>Reutilização de pneus</i>	18

<b>Combustão</b>	<b>20</b>
<i>Chama e Estrutura de Chama</i>	20
<i>Combustível Gasoso</i>	20
Metano	21
Alcanos	21
<i>Poluentes da Combustão de Gás e Controle de Poluentes</i>	22
Hidrocarbonetos	22
CO	22
NO <sub>x</sub>	22
<i>Combustível líquido</i>	23
Atomização	23
Vaporização	23
Modos de Combustão	23
<i>Combustível sólido</i>	24
<i>Material Particulado</i>	24
<i>Efeitos do material particulado à saúde</i>	27
<i>Fuligem</i>	30
<i>Filtragem do material particulado</i>	32
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH)</i>	34
<i>Combustão de pneus</i>	43
<b>Pirólise</b>	<b>49</b>
<i>Degradação Polimérica</i>	49
<i>Mecanismos de Degradação Térmica</i>	50
<i>Pirólise de pneus</i>	54
Análise dos gases	55
Análise dos óleos	55
Análise do resíduo sólido	56

<b>Materiais e Métodos</b>	<b>58</b>
<i>Caracterização das Amostras de Pneus Descartados</i>	58
Amostras para Combustão e Pirólise	58
<i>Caracterização dos Processos de Pirólise e Combustão</i>	59
Análise Térmica	59
<i>Ensaio de Combustão e Pirólise</i>	61
<i>Caracterização e Monitoramento das Emissões</i>	64
Extração e Concentração das Emissões de PAH's	65
Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS)	67
Recuperação do Material Extraído	68
<i>Caracterização dos Produtos da Pirólise e da Combustão</i>	68
Amostragem de particulados	68
<b>Resultados e Discussão</b>	<b>72</b>
<i>Análise Térmica</i>	72
Ensaio de Termogravimetria	72
Ensaio Termo-Diferenciais	79
<i>Ensaio de Combustão</i>	82
Comportamento das Emissões Inorgânicas	84
Comportamento das Emissões de Material Particulado	85
Distribuição de Tamanho do Material Particulado	88
Comportamento das Emissões de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	92
Distribuição de Tamanho do Material Particulado: Análise de PAH	94
Balanço de carbono	94
<i>Ensaio de Pirólise</i>	95
Comportamento das Emissões inorgânicas	97
Comportamento das Emissões de Material Particulado e PAH's	99
Formação de Coque	99

<i>Ensaio de Combustão Utilizando Filtragem a Quente</i>	101
Comportamento do Consumo de Oxigênio	102
Comportamento das Emissões Inorgânicas	102
Comportamento das Emissões de Material Particulado	105
Distribuição de Tamanho do Material Particulado	106
Comportamento das Emissões de Hidrocarbonetos Aromáticos	
Policíclicos	109
Distribuição de Tamanho do Material Particulado: Análise de PAH	110
Balanço de carbono	111
<i>Ensaio Combinados de Pirólise e Combustão</i>	112
Comportamento do Consumo de Oxigênio	112
Comportamento das Emissões Inorgânicas	113
Comportamento das Emissões de Material Particulado	116
Distribuição de Tamanho do Material Particulado	117
Comportamento das Emissões de Hidrocarbonetos Aromáticos	
Policíclicos	121
Distribuição de Tamanho do Material Particulado: Análise de PAH	123
Balanço de carbono	124
<b>Avaliação Tecnológica do Processo</b>	<b>126</b>
<i>Possíveis Aplicações dos Produtos Gerados</i>	126
Gases	126
Óleos	127
Coque	128
Energia	129
<i>Potencial Poluidor do Processo</i>	131
<i>Comparação com o Co-Processamento</i>	132
Co-Processamento de Pneus	132
Comparação do Ponto de Vista Econômico	133
Comparação do Ponto de Vista Tecnológico	135
<i>Condições Ideais de Combustão e suas Aplicações</i>	135

<i>Futuro da Tecnologia</i>	136
Recomendações	141
Estratégia 1: Educação em recauchutagem e manutenção de pneu	141
Estratégia 2: Combustão controlada pneus	141
Estratégia 3: Pirólise de pneus	142
<b>Conclusões</b>	<b>143</b>
<b>Anexo</b>	<b>146</b>
Ensaio de Combustão	146
Ensaio de Pirólise	146
Ensaio de Combustão Utilizando Filtragem a Quente	146
Ensaio Combinados de Pirólise e Combustão	146
<b>Referências</b>	<b>155</b>
<b>Apêndice</b>	<b>I</b>



## **LISTA DE FIGURAS**

- Figura 1 – Contribuições relativas na poluição atmosférica de algumas fontes (\* Apenas processos de combustão) <sup>[12]</sup>. 5*
- Figura 2 – Incêndio em uma pilha de pneus (Westley, Califórnia em 22/09/1999). Um cálculo preliminar estimou 7 milhões de pneus queimados.5*
- Figura 3 – Estrutura de um pneu radial <sup>¶</sup>. 7*
- Figura 4 – Comparação entre a arquitetura de construção dos cordões de lona de pneus (a) diagonais e (b) radiais <sup>¶</sup>. 8*
- Figura 5 - Representação de um moinho de facas <sup>[24]</sup>. 11*
- Figura 6 - Percentagem de pneus dispostos, reciclados e reusados <sup>[32]</sup>. 18*
- Figura 7 - Comparação entre alguns mercados de pneus usados nos EUA em 1990, 1992 e 1994. Fonte: ScrapTire Management Council. \* Borracha granulada e produtos industrializados; \*\* Usos em pavimentação e outros; \*\*\* Usos na indústria de cimento, de papel, geração de eletricidade e pirólise <sup>[39]</sup>. 19*
- Figura 8 – Composição típica do material particulado das emissões de motores a diesel <sup>[12]</sup>. 31*
- Figura 9 – Esquema de um filtro cerâmico de carboneto de silício (SiC) com uma estrutura de colméia apresentando um fluxo de gases através de suas paredes internas. 34*
- Figura 10 – Hidrocarbonetos aromáticos classificados segundo o número de anéis benzênicos. 36*
- Figura 11 – Mecanismo simplificado de formação de partículas de carbono <sup>[84]</sup>. 47*
- Figura 12 – Fotografia dos pedaços de pneu descartados utilizados nos ensaios de combustão e pirólise. 59*
- Figura 13 – Esquema do aparato experimental utilizados nos ensaios de combustão e pirólise do Combustion Laboratory da Northeastern University, sob responsabilidade do Professor Yiannis Angelo Leventis. 62*
- Figura 14 – Diâmetro médio do material particulado retido no sistema respiratório humano <sup>[105]</sup>. 69*

<i>Figura 15 – Representação do processo de impactação e coleta de partículas sobre um anteparo.</i>	71
<i>Figura 16 - Curvas TGA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de argônio.</i>	72
<i>Figura 17 - Curvas TGA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de nitrogênio.</i>	72
<i>Figura 18 - Curvas TGA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de ar sintético.</i>	73
<i>Figura 19 - Curvas TGA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de oxigênio.</i>	73
<i>Figura 20 - Curvas TGA amostras de pneu a sob atmosferas mistas de <math>O_2+N_2</math> com diferentes teores <math>O_2</math> ensaiadas a mesma velocidades de aquecimento (<math>10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}</math>).</i>	75
<i>Figura 21 – Relação entre a temperatura de fim de perda de massa com o teor de oxigênio nas amostras tratadas em atmosfera mista de <math>N_2-O_2</math>.</i>	75
<i>Figura 22 - Curvas DTG das amostras de pneu sob diferentes atmosferas a velocidade de aquecimento de <math>10\text{K}/\text{min}</math>.</i>	76
<i>Figura 23 - Curvas DTG das amostras de pneu sob atmosferas oxidantes a velocidade de aquecimento de <math>10\text{K}/\text{min}</math>.</i>	77
<i>Figura 24 - Temperaturas de início e fim das reações de pirólise a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera inerte e oxidante.</i>	77
<i>Figura 25 - Verificação da validade da função <math>f(\alpha)</math>. (a) 1ª reação das amostras ensaiadas com velocidade de aquecimento de <math>1^\circ\text{C}/\text{min}</math>. (b) 2ª e 3ª reação da amostras ensaiadas com velocidade de aquecimento de <math>1^\circ\text{C}/\text{min}</math> sob atmosfera oxidante.</i>	78
<i>Figura 26 - Curvas DTA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de argônio.</i>	80
<i>Figura 27 - Curvas DTA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de nitrogênio.</i>	80
<i>Figura 28 - Curvas DTA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de ar sintético.</i>	81

- Figura 29 - Curvas DTA de amostras de pneu a sob atmosferas mistas de  $O_2+N_2$  com diferentes teores  $O_2$  ensaiadas a mesma velocidades de aquecimento (10 K/min). 81
- Figura 30 – Perfis de emissão, em um único experimento de combustão de pedaços de pneus em leito fixo, à saída do forno primário (forno 1) e do afterburner (forno 2), ambos operados a 1000°C. 83
- Figura 31 - Fração e quantidade de oxigênio registrado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 84
- Figura 32 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 84
- Figura 33 - Pressão Parcial e quantidade emitida de  $CO_2$  à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 85
- Figura 34 – Quantidade emitida de  $NO_x$  e  $SO_2$  à saída do forno primário, a diferentes temperaturas (500-1000°C). 85
- Figura 35 - Quantidade emitida de material particulado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 86
- Figura 36 – Distribuição de diâmetro das partículas nas emissões de material particulado à saída do (a) Forno primário e do (b) Forno secundário, ambos operados a 1000°C. 89
- Figura 37 – Distribuição do tamanho de partículas ajustada a uma Distribuição Gaussiana. (a) Forno Primário; (b) Forno Secundário, ambos operados a 1000°C. 89
- Figura 38 – Microestrutura do material particulado da combustão de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno primário. (a) a (h) Estágios 0 a 7; (i) Filtro. Esférulas:  $210 \pm 40$  nm. 90
- Figura 39 – Microestrutura do material particulado da combustão de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno secundário. (a) a (h) Estágios 0 a 7; (i) Filtro. Esférulas:  $210 \pm 40$  nm. 91

- Figura 40 – Quantidade total de PAH's emitida à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 93
- Figura 41 – Perfis de PAH total condensado sobre o material particulado nos estágios do impactor, à saída do (a) Forno Primário e do (b) Forno Secundário, Ambos operados à 1000°C. 94
- Figura 42 – Relação entre o teor total de carbono contido nos produtos e nos reagentes, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do afterburner foi mantida em 1000°C. 95
- Figura 43 - Fração e quantidade de oxigênio registrado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 96
- Figura 44 – Pressão Parcial e quantidade emitida de CO à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 97
- Figura 45 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO<sub>2</sub> à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 98
- Figura 46 - Quantidade emitida de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> à saída do forno primário, para diferentes temperaturas (500-1000°C). 98
- Figura 47 – Quantidade emitida de Particulados e PAH à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 99
- Figura 48 – Porcentagem de resíduo (coque) formado durante o processo de pirólise, em função da temperatura do forno primário. 100
- Figura 49 – Área superficial do coque gerado durante o processo de pirólise, em função da temperatura do forno primário. 101
- Figura 50 – Microestrutura do coque nos processos de pirólise e combustão do material volátil de pedaços de pneu. (a) combustão e (b) pirólise. 101
- Figura 51 - Fração e quantidade de oxigênio registrado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 102

- Figura 52 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO<sub>2</sub> à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 103*
- Figura 53 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 104*
- Figura 54 - Quantidade emitida de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> à saída do forno primário, a diferentes temperaturas (500-1000°C). 105*
- Figura 55 - Quantidade emitida de Material Particulado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 105*
- Figura 56 - Distribuição de tamanho do material particulado emitido coletado à saída do forno primário(a) e do secundário(b), ambos a 1000°C. 106*
- Figura 57 – Ajuste da distribuição de tamanho do material particulado emitido à saída do (a) forno primário e do (b) forno secundário, por uma distribuição Gausseana. 106*
- Figura 58 – Microestrutura do material particulado da combustão com filtragem a quente de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno primário. (a) a (e) Estágios 3 a 7; (i) Filtro. 108*
- Figura 59 – Microestrutura do material particulado da combustão com filtragem a quente de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno secundário. (a) a (e) Estágios 3 a 7; (i) Filtro. 109*
- Figura 60 - Quantidade emitida de PAH's à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 110*
- Figura 61 – Perfis de PAH total condensado sobre o material particulado nos estágios do impactor, à saída do (a) Forno Primário e do (b) Forno Secundário, Ambos operados à 1000°C. 111*
- Figura 62 – Relação entre o teor total de carbono contido nos produtos e nos reagentes, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do afterburner foi mantida em 1000°C. 112*

- Figura 63 - Fração e quantidade de oxigênio registrado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 113*
- Figura 64 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO<sub>2</sub> à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 114*
- Figura 65 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 114*
- Figura 66 - Quantidade emitida de NO<sub>x</sub> à saída do forno primário, para diferentes temperaturas (500-1000°C). 115*
- Figura 67 - Quantidade emitida de Material Particulado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 117*
- Figura 68 - Distribuição de tamanho do material particulado emitido coletado à saída do forno primário(a) e do secundário(b), ambos a 1000°C. 117*
- Figura 69 – Ajuste da distribuição de tamanho do material particulado emitido à saída do forno primário(a) e do secundário(b), por uma distribuição Gausseana. 118*
- Figura 70 – Microestrutura do material particulado dos ensaios combinados de pirólise e combustão de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno primário. (a) a (h) Estágios 0 a 7; (i) Filtro. 120*
- Figura 71 – Microestrutura do material particulado dos ensaios combinados de pirólise e combustão de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno secundário. (a) e (b) Estágios 6 e 7; (c) Filtro 121*
- Figura 72 – Aumento linear do diâmetro das esferas de fuligem coletadas nos quatro primeiros estágios do impactor provenientes do forno primário nos ensaios combinados de pirólise e combustão. 121*
- Figura 73 - Quantidade emitida de PAH's à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C). 122*

- Figura 74 – Comparação entre as emissões de PAH's dos processos estudados, descontada a quantidade de naftaleno das emissões. 123*
- Figura 75 – Perfis de PAH total condensado sobre o material particulado nos estágios do impactor, à saída do (a) Forno Primário e do (b) Forno Secundário, Ambos operados à 1000°C. 123*
- Figura 76 – Relação entre o teor total de carbono contido nos produtos e nos reagentes, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do afterburner foi mantida em 1000°C. 124*
- Figura 77 – Comparação do excesso de oxigênio calculado, a partir das emissões gasosas do forno primário, entre os processos estudados. 125*
- Figura 78 - Composição elementar de pneus usados <sup>[32]</sup>. 129*
- Figura 79 - Comparação entre a composição de pneus usados e o lixo urbano <sup>[32]</sup>. 129*
- Figura 80 - Comparação do teor energético de vários combustíveis (MJ/kg) <sup>[32]</sup>. 130*

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Emissões típicas de processos de combustão (mg/g de combustível). Os dados são médias; as emissões dependem fortemente do processo e especificações do combustível</i> <sup>[12]</sup> .	4
<i>Tabela 2 – Composição típica de composição típica de pneus de carros de passeio e de veículos de carga (%)</i> <sup>[20]</sup> .	7
<i>Tabela 3 - Descrição dos Produtos obtidos a partir da cominuição da Borracha de Pneus</i> <sup>[29]</sup>	12
<i>Tabela 4 - Produção/consumo anual de pneus de alguns países.</i>	13
<i>Tabela 5 – Evolução das legislações sobre pneus inservíveis nos estados americanos</i> <sup>[34]</sup> .	15
<i>Tabela 6 - Cronograma de destinação final de pneus descartados segundo o CONAMA (Resolução 258, 26/08/99)</i> <sup>[35]</sup> .	15
<i>Tabela 7 - Algumas propriedades de partícula em suspensão na atmosfera</i> <sup>[44]</sup> .	27
<i>Tabela 8 - Limites de exposição à material particulado</i> <sup>[4]</sup> .	28
<i>Tabela 9 – Emissões estimadas no Reino Unido (particulado e voláteis) de PAH's e B[a]P de algumas fontes calculadas entre 1995 e 1996. (toneladas por ano)</i> <sup>[66]</sup> .	38
<i>Tabela 10 – Classificação de alguns PAH's quanto ao grau carcinogênico</i> <sup>[67]</sup> .	39
<i>Tabela 11 – Potencial carcinogênico relativo ao benzo[a]pireno de alguns PAH's</i> <sup>[64]</sup> .	41
<i>Tabela 12 – Contribuições estimadas de alguns PAH's (particulado e voláteis) na atividade carcinogênica total de misturas de PAH's em diferentes locais de exposição.</i>	41
<i>Tabela 13 - Critérios ambientais de exposição à B[a]P em algumas localidades do mundo</i> <sup>[64]</sup> .	42
<i>Tabela 14- Energia de dissociação unitária de ligações covalentes à 25°C</i> <sup>[19]</sup> .	50



<i>Tabela 15 – Exemplos típicos de reações de passo único e reações em cadeia durante a degradação de polímeros [91].</i>	51
<i>Tabela 16 – Valores de energias de dissociação de algumas ligações: <math>E_D</math> (a temperatura de 25°C) [19,91]</i>	53
<i>Tabela 17 – Modos de início do processo de degradação térmica de polímeros [91].</i>	53
<i>Tabela 18 – Composição dos gases obtidos na pirólise de pneus [92].</i>	55
<i>Tabela 19 – Algumas propriedades físicas e químicas dos pedaços de pneus usados utilizados.</i>	59
<i>Tabela 20 – Composição elementar dos pneus (%massa).</i>	59
<i>Tabela 21 - Valores característicos de A e B das equações de início e término das reações de pirólise das amostras.</i>	78
<i>Tabela 22 - Valores da energia de ativação (E) das reações em função das velocidades de aquecimento e da atmosfera (kJ/mol).</i>	79
<i>Tabela 23 – Área dos picos das reações de pirólise e de oxidação térmica nas curvas de DTA analisadas sob diferentes atmosferas a uma velocidade de aquecimento de 10 K/min.</i>	82
<i>Tabela 24 – Comparação da velocidade de reação intrínseca da oxidação do material particulado obtido na combustão de pedaços de pneu com dados empíricos da literatura, a uma temperatura de gás no afterburner de 1000°C</i>	88
<i>Tabela 25 – Possíveis aplicações do PTO fracionado [121].</i>	127
<i>Tabela 26 – Superfície específica de alguns negros de fumo usados na fabricação de pneus.</i>	128
<i>Tabela 27 – Variação porcentual nas emissões de poluentes do processo de combustão em dois estágios pela introdução de um filtro cerâmico e pela combinação do processo com uma etapa de pirólise. (valores positivos indicam aumentos e, negativos, diminuições de emissão)</i>	136
<i>Tabela 28 – Matriz de intervenção no ciclo de vida de pneus inteiros.</i>	138
<i>Tabela 29 – Exemplos de estratégias de intervenção no ciclo de vida de pneus.</i>	139

<i>Tabela 30 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de combustão.</i>	147
<i>Tabela 31 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de combustão.</i>	148
<i>Tabela 32 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de pirólise.</i>	149
<i>Tabela 33 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de pirólise.</i>	150
<i>Tabela 34 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de combustão utilizando filtragem à quente.</i>	151
<i>Tabela 35 - Composição dos gases de exaustão do forno secundário durante os ensaios de combustão utilizando filtragem à quente.</i>	152
<i>Tabela 36 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios combinados de pirólise e combustão.</i>	153
<i>Tabela 37 - Composição dos gases de exaustão do forno secundário durante os ensaios combinados de pirólise e combustão.</i>	154

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>amu</b>	Unidade de Massa Atômica
<b>DPF</b>	Filtro para Material Particulado de Motores a Diesel
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial Exploratória
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental Americana
<b>i.b.p.</b>	Ponto de Ebulição Inicial
<b>MEV</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura
<b>NB</b>	Borracha de polibutadieno
<b>NR</b>	Borracha Natural
<b>PAH</b>	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
<b>PCI</b>	Poder Calorífico Inferior
<b>PTO</b>	Óleo Pirolítico do Pneu
<b>SBR</b>	Borracha de estireno-butadieno
<b>TDF</b>	Combustível Derivado do Pneu
<b>TG</b>	Análise Termogravimétrica
<b>XAD-4</b>	Resina Adsorvente (nome comercial)

## RESUMO

O pneu é um componente expressivo lixo urbano, principalmente quando considerado o volume ocupado. Seu tratamento através da pirólise e/ou combustão apresenta uma série de vantagens, tais como: desafogamento de aterros e a produção de um combustível de alta qualidade. A exploração de novas fontes naturais de recursos está se tornando mais difícil a cada dia, basicamente devido aos danos causados ao meio ambiente por esse tipo de atividade. Este trabalho apresenta um estudo do comportamento térmico de pneus inservíveis, de maneira a otimizar o processo de combustão de pneus, com objetivo de gerar energia. Amostras foram investigadas sob atmosferas de nitrogênio, argônio, oxigênio e misturas destes gases a temperaturas de até 1000°C, a velocidades de aquecimento entre 1 a 50°C/min. Os resultados mostraram que o comportamento de cada amostra está relacionado tanto à composição da atmosfera quanto à velocidade de aquecimento. Também, uma investigação laboratorial sobre as emissões da combustão de pedaços de pneus inservíveis em leito fixo, para a identificar as técnicas e condições que minimizem as emissões tóxicas, foi realizada. Um combustível derivado de pneus (TDF), na forma de pedaços de pneus inservíveis, foi queimado em uma câmara de combustão de dois estágios. Bateladas de pedaços de pneus foram introduzidas no primeiro forno onde ocorreram a gaseificação e a pirólise oxidativa. O efluente gasoso deste forno foi misturado a fluxos de ar adicional e, subseqüentemente, conduzidos ao forno secundário (afterburner) onde ocorreu uma maior oxidação. Em alguns experimentos, o efluente gasoso, proveniente do primeiro forno, foi filtrado usando-se um filtro cerâmico de carboneto de silício (SiC) em formato de colméia, operado a mesma temperatura do forno, e, então, conduzido ao forno secundário. A filtragem a quente, através das paredes internas do filtro, entre os dois fornos permitiu a retenção e maior oxidação da maioria do particulado gerado. Em outros experimentos, a atmosfera do forno primário foi alterada de maneira a se obter uma pirólise seguida de uma combustão do material volátil. Esta mudança mostrou resultados similares aos com a introdução do filtro cerâmico. O arranjo de dois fornos em série permite o controle independente da temperatura; variar a temperatura do forno primário influencia o tipo e o fluxo do material pirolizado. A seção de mistura ar adicional entre os dois fornos permite uma combustão mais heterogênea e pobre em combustível no afterburner. Os resultados mostraram que a temperatura de operação do forno primário, entre 500-1000°C, a existência do afterburner, a presença do filtro cerâmico e a composição da atmosfera tiveram influência marcante nas emissões de poluentes.

## **ABSTRACT**

The tire is an expressive component of Municipal Solid Waste, mainly when its occupied volume is considered. Its treatment by pyrolysis and/or by combustion stands for a list of advantages, such as: landfill releasing and a production of a high quality fuel. The exploitation of new natural resources is becoming more difficult each day, basically due to the environmental damages caused by this type of activity. This work presents a study on the thermal behavior of waste tires using thermal analysis, in order to optimize the combustion process of tires, having the goal of generate energy. Samples were investigated at atmospheres of nitrogen, argon, oxygen and mixtures of these gases at temperatures up to 1000°C, under heating rates between 1 to 50 °C/min. Results showed that the behavior of each sample is related to both the atmosphere composition and the heating rate. Also, a laboratory investigation on the emissions from batch combustion of waste tire chips in fixed beds, to identify techniques and conditions that minimize toxic emissions, was performed. Tire derived fuel (TDF), in the form of waste tire chips, was burned in a two-stage combustor. Batches of tire chips were introduced to the primary furnace where gasification and oxidative pyrolysis took place. The gaseous effluent of this furnace was mixed with streams of additional air and, subsequently, it was channeled into a secondary furnace (afterburner) where further oxidation took place. In some runs, the gaseous effluent of the first furnace was filtered using a silicon carbide (SiC) honeycomb wall-flow filter working at the furnace temperature and then channeled into a secondary furnace (afterburner). The hot filtering section in between the two furnaces allows the retention and further oxidation of most of the particulate generate. In other runs, the atmosphere of the first furnace was changed in order to obtain a pyrolysis process followed by the combustion of the volatile matter. This change has shown similar results than the introduction of the ceramic filter. The arrangement of two furnaces in series allows for independent temperature control; varying the temperature in the primary furnace influences the type and the flux of pyrolyzates. The additional-air mixing section in between the two furnaces allows for mostly heterogeneous and fuel-lean combustion in the afterburner. Results showed that the operating temperature of the primary furnace, in the range of 500-1000°C, the existence of the afterburner, the presence of the ceramic filter and the composition of the furnace atmosphere had a marked influence on the emissions of pollutants.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas nossa sociedade tem convivido com um problema: a disposição de resíduos nas suas mais diversas formas. Muitas tentativas para a disposição e para a destruição de resíduos têm sido experimentadas, desde o mero abandono no meio ambiente até processos mais sofisticados como: a reciclagem, a solidificação, a incineração e o co-processamento; porém muitas têm fracassado e, nenhuma, até o presente, se consagrou como uma técnica livre de riscos e absolutamente eficaz.

Os resíduos são freqüentemente dispostos em aterros que se localizam distantes do seu ponto de geração. A disposição de resíduos em aterros está associada a uma série de problemas como: a área ocupada por eles, problemas quanto à impermeabilização do solo e conseqüente contaminação dos lençóis freáticos <sup>[1]</sup> e um fato que tem se tornado importante é a aversão popular em relação à construção de aterros. Não só na construção de aterros se manifesta a aversão popular, a degradação imobiliária das regiões vizinhas aos aterros também é conseqüência desta animosidade. Como exemplo pode se citar o caso do "Love Channel" nos Estados Unidos onde a disposição indiscriminada de resíduos perigosos (classe I) <sup>[2]</sup> e os maus manejos fizeram surgir um movimento conhecido como **NIMBY syndrom** (*Not In My Backyard syndrom*) <sup>[3]</sup>.

Ainda associada aos aterros está a responsabilidade legal pelo resíduo gerado. *"A lei define o poluidor como a pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, responsável, direta ou indiretamente, por atividades causadoras de degradação ambiental, ou seja, pela alteração adversa das características do meio ambiente. A legislação adotou essa forma de responsabilidade no artigo 14, Parágrafo 1º da Lei 6.938/81, impondo que, 'sem obstar a aplicação das penalidades de ordem administrativa, é o poluidor obrigado, independente da existência de culpa, a indenizar ou reparar os danos causados ao meio ambiente e a terceiros, afetados por sua atividade. O Ministério Público da União e dos Estados terá legitimidade para propor ação de responsabilidade civil e criminal por danos causados ao meio ambiente."* <sup>[4]</sup>. Desde 30 de março de 1998 vigora a lei

9.605/98, denominada *Lei dos Crimes Ambientais*, que teve por objetivo a efetivação do ideário constitucional e atender as recomendações inseridas na Carta da Terra e na Agenda 21, aprovadas na Conferência do Rio de Janeiro. Nesta lei foram atualizados vários dispositivos já contemplados em textos legais esparsos, transformando algumas contravenções em crimes e criando novas figuras delitivas <sup>[5]</sup>.

A incineração de alguns tipos de resíduos tem sido uma opção à disposição em aterros, desde a instalação do primeiro forno destinado à incineração de lixo doméstico na cidade de Nottingham, Inglaterra, há mais de 100 anos <sup>[6]</sup>. Em princípio, o objetivo da incineração é o de reduzir o volume do resíduo, ou transformá-lo num composto menos nocivo, entretanto devido às técnicas e ao manejo utilizados, até um passado recente, os incineradores se caracterizaram como poluidores atmosféricos. As emissões atmosféricas destes fornos levaram a criação de uma legislação e restrições para a instalação de novos incineradores, que provocaram a procura de alternativas para a eliminação de resíduos em processos industriais que fizessem uso de altas temperaturas. Alguns tipos de fornos industriais podem ser utilizados para incineração de resíduos perigosos, dentre eles destacam-se os fornos de cimento, fornos de cal, fornos de coqueria e alto-fornos <sup>[1,6,7]</sup>.

Há décadas a indústria de cimento tem sido utilizada como um veículo, economicamente viável, para a destinação de alguns tipos de resíduos inorgânicos como escória de alto-forno e cinzas volantes, que substituem parte da matéria-prima do processo, transformando o que era considerado como um resíduo, um subproduto perigoso e incômodo, em um produto comercial. Outros tipos de resíduo têm sido analisados como fontes alternativas de matéria-prima como é o caso de escórias de ferro-ligas e microssílica <sup>[8-10]</sup>.

A disposição de pneus é um problema ambiental desafiador, especialmente para os países industrializados. Nos E.U.A., isto chega a aproximadamente um pneu descartado anualmente por pessoa, apresentando um crescimento nos últimos anos. Atualmente, os métodos de disposições principais são aterros e pilhas (estoques), legais ou ilegais. Esta

prática favorece a proliferação de roedores e insetos e, ainda oferece um perigo potencial de incêndio e se torna ainda mais preocupante à medida que é relatado que há vários bilhões pneus descartados armazenados ou em aterros só nos E.U.A. O aumento de carros nos países industriais está exacerbando este problema.

Melhorias na tecnologia de construção e também a recauchutagem têm aumentado vida útil de pneus. Mesmo com tais melhorias, a atual velocidade de disposição de pneus faz com que não seja vista uma redução na disposição de pneus <sup>[11]</sup>.

A principal alternativa para disposição em aterros é utilizar pneus descartados como um combustível. O combustível derivado de pneus (TDF) tem sido usado em fornos de cimento, fornos de cal, papel e celulose, fundições de materiais ferrosos e de cobre e usinas de recuperação de energia do lixo (*waste-to-energy*).

No processo de combustão freqüentemente são formados subprodutos incompletos e indesejáveis. Isto pode ser atribuído ao efeito combinado de altas temperaturas e baixas relações de ar-combustível, ou condições de teor de oxigênio de combustão subestequiométricos ao redor do combustível. Na Tabela 1 são apresentados os subprodutos de alguns processos de combustão comuns. Estas emissões são típicas para a tecnologia disponível na década de 80 e começo da década de 90. Hoje em dia, todos os processos industriais e motores operam com valores muito mais baixos. A redução catalítica de NO<sub>x</sub>, em alguns casos, gerou diminuições de suas emissões em uma ordem de magnitude, reduções semelhantes foram alcançadas pela remoção de SO<sub>2</sub> dos efluentes gasosos de chaminés, e avanços nas operações de processos levaram a diminuições substanciais as emissões orgânicas <sup>[12]</sup>.



*Tabela 1 – Emissões típicas de processos de combustão (mg/g de combustível). Os dados são médias; as emissões dependem fortemente do processo e especificações do combustível <sup>[12]</sup>.*

	CO	Hidro-carbonetos	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Pó ou Particulados
<b>Geração de energia elétrica</b>					
Gás *	0,1 - 0,3	0,05 - 0,08	2 - 3	0	0
Óleo combustível pesado	0,5 - 2	0,2 - 0,7	5 - 10	15 - 30	1
Carvão	0,1 - 2	0,02 - 0,1	1 - 3	0,5 - 1,5	0,05 - 0,5
<b>Incineração do lixo doméstico</b>	0,2 - 2	0,02 - 0,1	1 - 3	0,5 - 1,5	0,05 - 0,5
<b>Madeira ou carvão, Fogueiras/fornos abertos</b>	20 - 120	2 - 50	1 - 5	2 - 10	1 - 20
<b>Motor a diesel #</b>	3 - 30	0,5 - 10	5 - 20	0,5 - 5	1 - 10

\* Gás Natural (com baixo teor de enxofre).

# Motores de caminhões leves

Infelizmente os processos em pequena escala não acompanharam essa mesma redução das emissões. Estes processos não apenas têm emissões mais altas que os processos industriais, mas também são responsáveis por uma maior contribuição à poluição atmosférica, especialmente em áreas urbanas. A Figura 1, representa as contribuições relativas de algumas fontes à poluição atmosférica. Note que, com exceção de SO<sub>2</sub>, as contribuições de processos em pequena escala e as emissões de transporte são tipicamente três quartos das emissões globais.

A forma mais difundida de combustão de pneu é a céu aberto por isso a maioria das pessoas têm imagens vívidas de quantias copiosas de fumaça preta emitidas de pneus inteiros queimando a céu aberto, ver Figura 2. Com a intenção de simular em pequena escala tal queima foram utilizados pneus em pedaços, o que por sua vez demonstrou emissões maiores que as observadas para pneus pulverizados. Infelizmente, os resultados mostraram que quanto maior os pedaços de pneu, mais altas as emissões de PAH e particulados. Por outro lado, este fato parece não influenciar a natureza das espécies produzidas. Emissões semelhantes são observadas para pedaços e pneus pulverizados a temperaturas da ordem de 1000°C ou tempos de residência longos ou ambos para tais condições de combustão <sup>[13-16]</sup>.

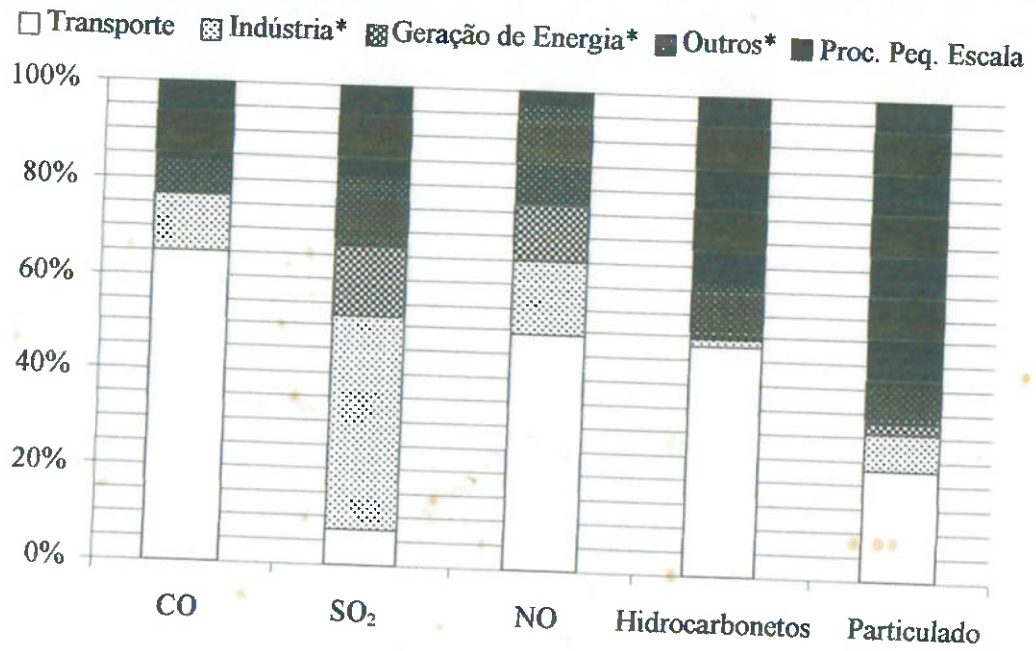


Figura 1 – Contribuições relativas na poluição atmosférica de algumas fontes (\* Apenas processos de combustão) [12].



Figura 2 – Incêndio em uma pilha de pneus (Westley, Califórnia em 22/09/1999). Um cálculo preliminar estimou 7 milhões de pneus queimados.

## **ESTRUTURA E MANUFATURA DOS PNEUS**

O conhecimento da estrutura e do processo de manufatura do pneu fornece informações para a formação de uma base sólida para o desenvolvimento dos processos de reciclagem, que devem por sua vez buscar a recuperação melhor possível dos componentes presentes.

O pneu é um compósito polimérico toroidal, de alta performance que apresenta características de uma membrana flexível, pressurizada e capaz de suportar carregamento, impacto e prover dirigibilidade. Os primeiros pneus formados por borracha maciça, foram utilizados em carruagens e exibidos em 1851 em Londres. As exigências de conforto e velocidade levaram ao desenvolvimento de pneus não maciços. Os pneus não maciços são um complexo sistema de interação de componentes elastoméricos, cada qual com uma propriedade específica, para a máxima eficiência. Entretanto a performance de um pneu depende não só das propriedades dos componentes e da interação entre eles, mas também das condições de serviço [17,18].

### **Componentes do pneu**

Os pneus são compostos por vários componentes, estes componentes são desenvolvidos ou formulados, projetados e fabricados a fim de se satisfazer às características de mobilidade dos veículos tais como: transporte de carga, controle do veículo, dirigibilidade, tração, durabilidade. Os componentes dos pneus são feitos de materiais como borracha natural e sintética; compostos químicos com propriedades antidegradante, de cura, auxiliares do processamento; fibras de reforço, como: negro de fumo, sílica e cordonéis de fibras têxteis, fibra de vidro e arame de aço. Estes materiais são selecionados em função de suas propriedades e sua interação com os demais componentes, a Tabela 2 mostra a composição típica de pneus de carros de passeio e de veículos de carga [19,20]. A estrutura básica de pneus é formada de quatro partes (ver Figura 3):

*Tabela 2 – Composição típica de composição típica de pneus de carros de passeio e de veículos de carga (%) <sup>[20]</sup>.*

Material	Pneus de Carros de Passeio	Pneus de Veículos de Carga
Borracha Natural	14	27
Borracha Sintética	27	14
Negro de Fumo	28	28
Aço	14-15	14-15
Lonas, aceleradores, anti-ozonantes, etc.	16-17	16-17
Peso Médio	Novo: 11,3 kg Descartado: 9,1 kg	Novo: 54 kg Descartado: 45 kg



*Figura 3 – Estrutura de um pneu radial <sup>[21]</sup>.*

#### Carcaça

É a parte resistente do pneu, constituída de lonas de poliéster, nylon ou aço. Retém o ar sob pressão que suporta o peso total do veículo, e deve resistir à pressão, peso e choques. Nos pneus radiais as cinturas complementam a resistência da carcaça. A cintura representa o feixe de cintas (lonas estabilizadoras) que são dimensionadas para suportar cargas em movimento. Garantem a área de contato necessária entre o pneu e o solo, proporcionando dirigibilidade.

#### Talões

São constituídos internamente de arames de aço, isolados com borracha e cobertos com lonas; de alta resistência e tem por finalidade manter o pneu acoplado ao aro.

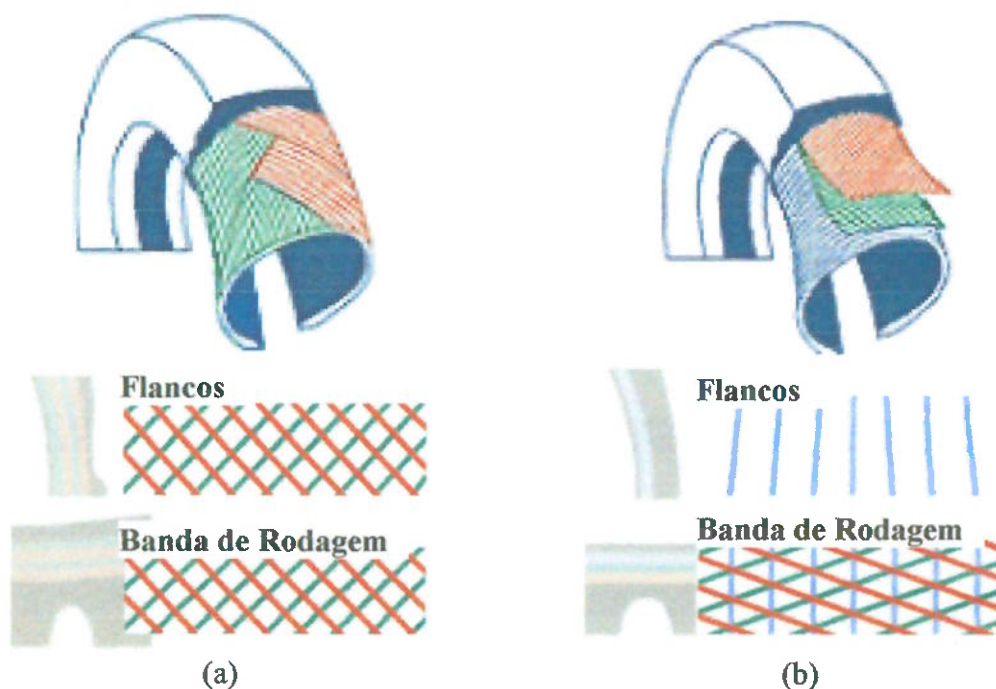
### Flancos

São as laterais da carcaça e protegem a carcaça de lonas. São dotados de uma mistura de borrachas (natural e sintética) com maior grau de flexibilidade e resistência à fadiga.

### Banda de rodagem

É a parte do pneu que entra diretamente em contato com o solo. Formada por um composto de borracha que oferece resistência ao desgaste. Seus desenhos são constituídos por partes cheias (biscoitos) e vazias (sulcos). Algumas funções dos sulcos são evitar deslizamentos laterais, escoar água e detritos, refrigerar o pneu e gerar tração.

Quanto à construção de pneus, existem dois tipos (Figura 4): os radiais, formados por cordonéis de lona, se estendendo de talão a talão. Esse tipo de construção proporciona ao pneu uma maior flexibilidade na área do costado, enquanto a cinta estabilizadora dá maior rigidez à banda de rodagem. Os pneus diagonais são os mais antigos e os cordonéis das lonas se estendem até formarem ângulo com a linha central da banda de rodagem.



*Figura 4 – Comparação entre a arquitetura de construção dos cordonéis de lona de pneus (a) diagonais e (b) radiais <sup>[22]</sup>.*

## Vulcanização

Existem mais de 500 tipos e variedades de borracha que podem ser classificados em cerca de 20 grupos principais. Entretanto na fabricação de pneus três grupos merecem destaque:

**Borracha natural (NR)** — Principalmente derivada da seringueira, *hevea brasiliensis*, que constitui praticamente a única fonte comercial deste material. O processo de vulcanização é a principal etapa de conversão ao produto final. A composição da NR é muito próxima do Cis-1,4 poliisopreno ( $C_5H_8$ ). A substituição total da borracha natural por borrachas sintéticas em pneus não pode ser realizada devido à geração de calor (fenômeno da histerese) mais baixa apresentada pela NR. Isso faz com que uma maior proporção de borracha natural seja utilizada para pneus de carga (caminhões e ônibus), que são submetidos a maiores esforços.

**Estireno-Butadieno (SBR)** — a principal característica desta borracha é o preço mais reduzido entre as borrachas, além disso apresenta uma resistência à abrasão que permite substituir a NR com vantagens na banda de rodagem de pneus.

**Polibutadieno (BR)** — usado apenas como complemento em alguns tipos de pneus confere maior resistência à abrasão e à degradação a SBR e a NR, porém com o aumento indesejável da tendência ao deslizamento em superfície úmida, tendo com isso uma utilização limitada.

Algumas borrachas classificadas como termoplásticas não são vulcanizadas, ao contrario das tradicionais e por poderem ser processadas nos mesmos equipamentos usados para termoplásticos apresentam custos operacionais baixos, além de serem mais facilmente recicladas. Entretanto limitações quanto à resistência mecânica e térmica impede o seu emprego, em curto prazo, na substituição das borrachas utilizadas na fabricação de pneumáticos.

Este quadro no entanto pode mudar em longo prazo. A participação de borrachas sintéticas tem variado ao longo das últimas décadas. O consumo praticamente inexistente até o início da década de 40, cresceu rapidamente durante a Segunda Guerra Mundial, atingindo o máximo de 79% do total em 1979, quando passou a declinar sistematicamente até

atingir a 62% do total das borrachas convencionais em 1995. A proporção do total de borrachas destinada a pneumáticos também se reduziu de 66,8% em 1952 para 56% em 1995 [23]. Alguns fatores que podem explicar os resultados observados são:

- substituição do pneu convencional pelo radial, de maior durabilidade e que exige maior proporção de borracha natural na sua fabricação;
- redução do peso do pneu;
- evolução tecnológica do automóvel, com redução do peso e resultando em menor desgaste do pneu; e
- evolução tecnológica do pneu, com novos desenhos da banda de rodagem resultando em menor desgaste.

### **Vulcanização**

A peculiaridade dos pneus quando comparados com outros artigos moldados, é o fato dos pneus apresentarem uma característica volumétrica, devendo não apenas serem aquecidos externamente, ou seja, pelo molde, mas também internamente por uma membrana de aquecimento ou câmara de cura [17].

A vulcanização de pneus pode ser feita através do uso de um tubo de borracha, que é instalado no interior do pneu "verde" e funciona como uma câmara de aquecimento. À medida que assume a forma do pneu "verde" ela o pressiona contra o molde aquecido forçando que este assumira seu perfil e simultaneamente o aquece internamente. Alguns equipamentos mais modernos utilizam uma outra forma de vulcanização que facilita a operação por dispensar a introdução e retirada do tubo de aquecimento. Esta forma de vulcanização, especialmente de pneus radiais, utiliza uma membrana de aquecimento que substitui o tubo. Esta membrana é inflada da mesma forma que o tubo pressionando o pneu "verde" contra o molde. Após o término da vulcanização a membrana é desinflada e retirada para um cilindro localizado na parte de baixo do molde [17].

O aquecimento do molde é feito por vapor a 180°C, enquanto a parte interna dos pneus é aquecida a 200°C. Este aquecimento dura, no caso de

*A meus Pais  
A minha Esposa*



*“Tomou, pois, o Senhor Deus ao homem e o colocou no jardim do Éden para o cultivar e o guardar.” Gen. 2:15*

*“Ensina-me bom juízo e ciência, pois creio nos teus mandamentos.” Sal. 119:66*

## **AGRADECIMENTOS**

*A Deus através do qual tudo se fez possível.*

*Pela orientação, paciência e crescimento profissional proporcionados ao longo da execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Jorge A. S. Tenório.*

*Ao amigo e padrinho Marcelo por tantas coisas que prefiro resumilas em amizade. Muito obrigado.*

*Ao Prof. Dr. Yiannis A. Levendis cuja contribuição para o entendimento e análise dos ensaios realizados foi de fundamental importância para a execução deste trabalho. Ao Professor Levendis agradeço também pelo acolhimento em seu laboratório na Northeastern University – Boston, MA – USA.*

*Ao Dr. Joel B. Carlson e ao Eric Wisnaskas do United States Army Natick Research Center pela realização das análises dos PAH's e pelo auxílio na sua interpretação.*

*Aos amigos Pedro e Cleusa pela confiança depositada em mim e pela paciência em me ouvir.*

*Aos amigos Jean e Denise pela companhia durante muitos almoços o que tornou muito mais agradável todo este período.*

*A todos os amigos que fizeram e ainda fazem parte do grupo de trabalho do Professor Tenório, vocês são uma equipe da qual eu sempre me orgulhei de participar.*

*À FAPESP pelo financiamento deste trabalho através da concessão bolsa de doutorado (Nº: 99/00375-5).*

*Aos meus pais e à Dâmaris pelo amor e carinho dispensados ao longo de todo este período – sem vocês seria inviável.*

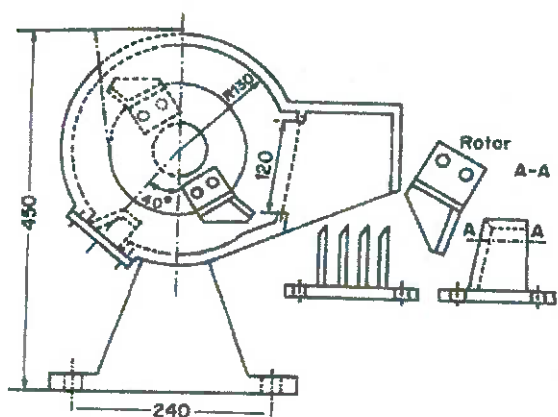
*Aos professores e funcionários do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais que sempre estiveram prontos a me ajudar nas mais diversas ocasiões.*

pneus de carros de passeio, de 45 a 60 minutos. Este tempo foi reduzido nos processos modernos, a alta temperatura, para 8 a 16 minutos [17].

### **Desmantelamento de pneus**

Um material como o pneu não pode ser cortado em moinhos como o de martelo ou o de bolas. A redução de tamanho de materiais não britáveis é obtida em moinhos cortantes, como o moinho de facas. As lâminas passam pelo material reduzindo seu tamanho sucessivamente.

O moinho de facas é ideal para materiais poliméricos. No caso de pneus, sua utilização é um pouco mais complexa. Como o pneu é um material compósito (tem, em sua composição, borracha, metal e tecido), a presença de fios metálicos em seu interior dificulta seu corte. Mesmo assim, o pneu pode ser cortado em moinho de facas, porém tendo de sofrer um número maior de cortes. A Figura 5 mostra um esquema de moinho de facas [24].



**Figura 5 - Representação de um moinho de facas [24].**

Pneus podem ser desmantelados tanto em condições ambiente como de modo criogênico. O processo criogênico envolve a diminuição da temperatura do pneu mediante exposição a nitrogênio líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) ou ar líquido. A borracha não é um polímero rígido à temperatura ambiente. Porém estando resfriada, sua superfície fica mais rígida, permitindo que a lâmina a corte de modo mais eficiente [25]. O pneu é, então, submetido a uma série de cortes, os quais quebram o pneu em partículas finas e super finas [25]. O processo tem uma série de variações relacionadas com o tamanho de partícula obtida e com o tempo e o meio a que o pneu foi exposto. Em

média, são necessários de 0,7 a 1,2 L de nitrogênio líquido para cada quilograma de borracha produzida [26,27].

Partículas de borracha produzidas criogenicamente podem ter um tamanho bastante pequeno (125 a 425  $\mu\text{m}$ ), de manuseio mais fácil e reaproveitamento melhor que as partículas obtidas por métodos convencionais (0,6 a 2 mm) como matéria prima na fabricação de outros produtos [27].

Os processos de moagem à temperatura ambiente não necessitam de condições especiais de pressão e de temperatura. Esses processos envolvem uma seqüência de cortes (cerca de seis) a fim de se obter um este nível de granulação. Comumente a granulação é obtida em máquinas originalmente fabricadas para o corte de plásticos, madeira e aço [27,28].

O tamanho de partícula obtido é, em média, 0,6 mm, chegando em alguns casos a atingir 425  $\mu\text{m}$ . A partícula obtida apresenta uma maior área superficial que a criogênica [27,29]. Uma desvantagem deste método é a alteração química provocada pelo calor gerado durante o processamento, que provoca certa despolimerização da borracha, alterando sua resistência mecânica [27].

A separação à temperatura ambiente é, em uma primeira análise, o processo de reciclagem de pneus de menor custo [27,29].

A borracha obtida a partir da moagem de pneus de carros, dependendo do tamanho, pode dar origem aos seguintes produtos mostrados na Tabela 3 [29].

**Tabela 3 - Descrição dos Produtos obtidos a partir da cominuição da Borracha de Pneus [29]**

<b>Tamanho</b>	<b>Descrição do Produto</b>
150-30 mm	TDF (combustível derivado de pneus)
20-12 mm	Pisos e superfícies (playgrounds, banheiros), além de artigos como tapetes de carros
12-8 mm	Matéria prima para granulação e conseqüente fabricação de pisos e materiais mais resistentes
4-1 mm	Superfícies esportivas e alguns produtos moldáveis
1.5-0.5 mm	Revestimento de freios, superfícies resistentes à fricção, adesivos, asfalto emborrachado.

## **PNEU COMO RESÍDUO**

Depois que o norte-americano Charles Goodyear descobriu, no século XIX, o processo de vulcanização a demanda pela borracha vulcanizada se multiplicou no mundo. Mais tarde, a Alemanha começou a industrializar borracha sintética a partir do petróleo viabilizando a produção em larga escala.

A produção mundial de pneus alcançou 800 milhões de unidades em 1992, tornando o pneu um dos produtos industriais de maior geração de resíduos. Os EUA são os maiores produtores mundiais seguidos pelo Japão. O Brasil apresenta uma produção comparável aos principais países europeus, entretanto, cerca de um terço da produção é exportada para 85 países. A Tabela 4 apresenta uma comparação da produção/consumo anual de pneus de alguns países <sup>[30]</sup>.

*Tabela 4 - Produção/consumo anual de pneus de alguns países.*

<b>País</b>	<b>Produção/Consumo Anual de Pneus (unidades)</b>	<b>Ano Base</b>	<b>Ref.</b>
EUA	264 milhões	1990	[28]
Japão	164 milhões	1992	[28]
Coréia	38 milhões	1992	[28]
Brasil	32 milhões	1999	[31]
França	27,4 milhões	1991	[30]
Alemanha	25,3 milhões	1991	[30]
UK	23,2 milhões	1991	[30]
Itália	17,7 milhões	1991	[30]
Benelux	7,2 milhões	1991	[30]

Nos últimos 40 anos, a melhoria das técnicas de manufatura aumentou muito a vida útil dos pneus, o que por si só é um importante meio para se reduzir esses resíduos. Os pneus e câmaras de ar consomem cerca de 70% da produção nacional de borracha <sup>[31]</sup>.

Cada carro de passageiro apresenta cerca de 30-40 kg de borracha e aço na forma de pneu, que será usado por aproximadamente 2-3 anos antes de ser descartado, a ponto de um carro com 11-12 anos ter utilizado ao longo de sua vida útil 3 conjuntos completos de pneus. Portanto, se os pneus não forem reutilizados cada carro gera 10 kg deste resíduo ao ano <sup>[30]</sup>.

Em 1984, a geração anual de pneus descartados no EUA foi de 1,05 pneu *per capita*, e se manteve crescente, em 1987 atingiu 1,15 pneus *per capita* e em 1990, 1,25 pneus *per capita*. Segundo a Agência de Proteção Ambiental americana - EPA, em 1990, foram descartados cerca de 279 milhões de pneus formando um total acumulado de cerca de 2-3 bilhões de pneus descartados estocados<sup>[32,33]</sup>.

Na última década, a geração deste resíduo tem merecido especial atenção das agências ambientais de todo o mundo. Este fato pode ser notado principalmente na evolução das leis sobre pneus inservíveis nos estados que compõem a federação americana e na influência que a legislação dos EUA têm sobre as legislações ambientais de todo o mundo.

Ao final do ano de 1990, doze estados americanos haviam aprovado ou revisto leis, regulamentos ou emendas sobre pneus. Trinta e três estados já possuíam leis ou regulamentos em vigor e 24 tinham propostas (ou ao menos rascunhos) para regular os pneus. Dezenove estados passaram a restringir a disposição de pneus e a maioria dos estados impôs regras para o forçando o processamento antes da disposição em aterros. Muitos destes estados consideraram o uso de uma legislação que baniria pneus inteiros de aterros. Em outros estados, devido ao alto custo de processamento, pneus inteiros foram efetivamente proibidos em aterros. Na Florida e no Oregon a disposição só era possível após a redução do volume por processos tais como a trituração. Dezoito estados aprovaram leis de incentivo ao desenvolvimento de mercados para pneus inservíveis<sup>[34]</sup>.

Em 1998, quarenta e oito estados haviam adotado legislações e regulamentos sobre o assunto, e 34 estados impuseram uma taxa de disposição aos pneus inservíveis. Trinta e cinco estados baniram pneus inteiros de aterros e oito estados baniram qualquer forma de pneus em aterros. Apenas seis estados não impuseram nenhuma restrição à disposição de pneus em aterros. A Tabela 5 apresenta um resumo destas ações<sup>[34]</sup>.

*Tabela 5 – Evolução das legislações sobre pneus inservíveis nos estados americanos<sup>[34]</sup>.*

Ações Tomadas	Número de Estados Americanos		
	1990	1996	1998
Legislação/Regulamento sobre Pneus Inservíveis	33	48	48
Baniram Pneus Inservíveis Inteiros de Aterros	19*	35	35
Baniram Pneus Inservíveis Aterros (Qualquer Forma)	1	6	8
Impuseram Taxa de Disposição	24	34	30

\*Número de estados que aprovaram restrições, não baniram.

Muito recentemente o Conselho Nacional de Meio Ambiente - Conama, aprovou uma resolução, para regulamentar o destino final de pneus descartados. A resolução do Conama estabelece um cronograma (Tabela 6) para o tratamento desses pneus a partir de 2002, quando, para cada quatro pneus novos, o fabricante ou importador tem de dar destino final de forma ambientalmente correta para um pneu descartado<sup>[35]</sup>. A esta resolução se encontra na íntegra no Apêndice.

*Tabela 6 - Cronograma de destinação final de pneus descartados segundo o CONAMA (Resolução 258, 26/08/99)<sup>[35]</sup>.*

	Ano			
	2002	2003	2004	2005
Produção	1 Descartado / 4 Novos	1 Descartado / 2 Novos	1 Descartado / 1 Novo	5 Descartados / 4 Novos
Reforma	—	—	5 Descartados / 4 Reformados	4 Descartados / 3 Reformados

A partir de 2004, são incluídos os pneus reformados (recauchutados, remoldados ou recapados), onde para cada quatro pneus reformados no Brasil ou importados já reformados, cinco descartados deverão ser tratados. A resolução considera não só os pneus comercializados individualmente, mas também os pneus que acompanham os carros produzidos no Brasil ou no exterior e estabelece como pneu descartado aquele que não apresenta possibilidade de reaproveitamento para uso automotivo por processos de reforma. Pela proposta, o Ibama será responsável pela aplicação da

resolução que poderá punir, com base na lei de crimes ambientais, a quem infringir as normas <sup>[35]</sup>.

### **Aterros, Pilhas e Lixões**

A maior parte dos pneus acabam dispostos em uma das seguintes formas:

- I -** Os pneus podem ser estocados por um empreendimento comercial que por sua vez geralmente dispõem estes pneus em pilhas já existentes;
- II -** Os pneus podem ser levados a aterros onde também podem ser dispostos em pilhas já existentes;
- III -** Os pneus podem permanecer no local de geração do resíduo;
- IV -** Os pneus podem ser indiscriminadamente descartados pelo gerador ou pelo transportador, o que geralmente resulta em uma disposição em locais ou de maneiras impróprios (lixões).

Apesar de os três primeiros métodos, tradicionalmente serem aceitos como forma de disposição de pneus, principalmente devido ao fato do baixo investimento de capital, internacionalmente cresce a aversão a se enterrar pneus inteiros. Os motivos para tal aversão se baseiam no formato e composição dos pneus. Os pneus não se decompõem nem se compactam facilmente provocando um consumo considerável de espaço dos aterros. Com a diminuição da capacidade e os custo associados à disposição do lixo urbano tem aumentado a antipatia à disposição de pneus inteiros.

A disposição em aterros também é prejudicada por outro motivo: a capacidade dos pneus armazenarem ar ou outros gases que com o passar do tempo fazem com que os pneus "flutuem" rompendo a cobertura dos aterros. Isto expõe o aterro a insetos, roedores e aves além de permitir o escape de gases gerados e a infiltração de chuva que percola o aterro e forma um líquido conhecido como chorume que deve ser coletado e tratado <sup>[32]</sup>.

A estocagem em pilhas exclusivamente formadas por pneus é uma



solução adotada principalmente nos países mais desenvolvidos. Entretanto, esta não deve ser considerada como uma forma de destinação final para pneus e sim transitória. Mesmo quando estocados em pilhas, os pneus acabam armazenando água em seu interior formando um local ideal para a proliferação de insetos, o que gera problemas sociais devido à capacidade dos mesmos de serem vetores de doenças. Além destes problemas, as pilhas de pneus apresentam um sério risco de incêndio.

Um incêndio iniciado em uma pilha pode se tornar perigoso principalmente pela dificuldade de se extinguir o fogo. Um pneu descartado inteiro apresenta cerca de 75 % de espaço vazio, o que dificulta tanto o alcance do fogo pela água, como o corte do suprimento de ar. Outro problema é o aumento da produção de óleo proveniente da pirólise dos pneus quando há a presença de água junto a pneus em chamas. A água também facilita a dispersão do óleo formado provocando uma contaminação de solos e águas, superficiais e não superficiais, fora da área abrangida pela pilha. Além do óleo formado, há também, a poluição do ar pela formação de uma densa fumaça escura, que dificulta a visibilidade, e emissões de gases tóxicos <sup>[28]</sup>.

Há poucos anos no Canadá, uma pilha de pneu incendiou-se provocando conseqüências ambientais devido à quantidade de gases e óleos formados durante a decomposição dos pneus <sup>[36]</sup>.

No Brasil, é prática muito comum a disposição segundo a última forma apresentada. São inúmeros os exemplos facilmente constatados nas principais capitais. A maior parte deles, já desgastada pelo uso, acaba parando nos lixões, na beira de rios e estradas ou no quintal das casas.

Nos últimos anos o Brasil tem convivido novamente com surtos de dengue e dengue hemorrágica. O combate a esta doença se dá principalmente pela eliminação de seu vetor. Os pneus abandonados e expostos à chuva têm sido apontados como um dos locais preferenciais de reprodução do mosquito transmissor. CHIARAVALLOTI Neto <sup>[37]</sup> estudando a região de São José do Rio Preto – SP identificou que localidades com maiores concentrações de recipientes abandonados foram os que apresentaram maiores índices de focos do mosquito *Aedes aegypti*. Destes

recipientes, os com maior ocorrência de larvas do mosquito foram os pneus. Semelhantemente, LEONTSINI et al. [38] estudando uma cidade hondurenha (El Progreso) infestada de larvas do mosquito *Aedes aegypti*, identificou uma relação entre o aumento da quantidade de larvas e o aumento de pneus descartados expostos à chuva.

A utilização de lixões pela maioria das prefeituras na disposição do lixo urbano, demonstra um problema muito maior: a disposição do lixo urbano. No Rio de Janeiro os pneus e artefatos de borracha em geral correspondem a 0,5% do lixo urbano, enquanto nos EUA, os pneus compõe 1% dos resíduos [31]. A diminuição do volume de lixo através de uma melhor destinação dos diversos componentes do lixo urbano permitirá às prefeituras um melhor gerenciamento deste resíduo.

Estes fatos indicam que as maneiras tradicionais de disposição de pneus se tornam cada vez mais problemáticas, abrindo caminho para o desenvolvimento de técnicas alternativas a disposição deste resíduo.

### Reutilização de pneus

Muito esforço tem sido realizado internacionalmente com o intuito de se evitar o descarte de pneus em aterros e lixões, entretanto mesmo nos EUA, o maior reciclador mundial de pneus, a quantidade relativa de pneus reciclados ou reusados, em 1990, era de apenas 34,5% do resíduo gerado (Figura 6) [32].

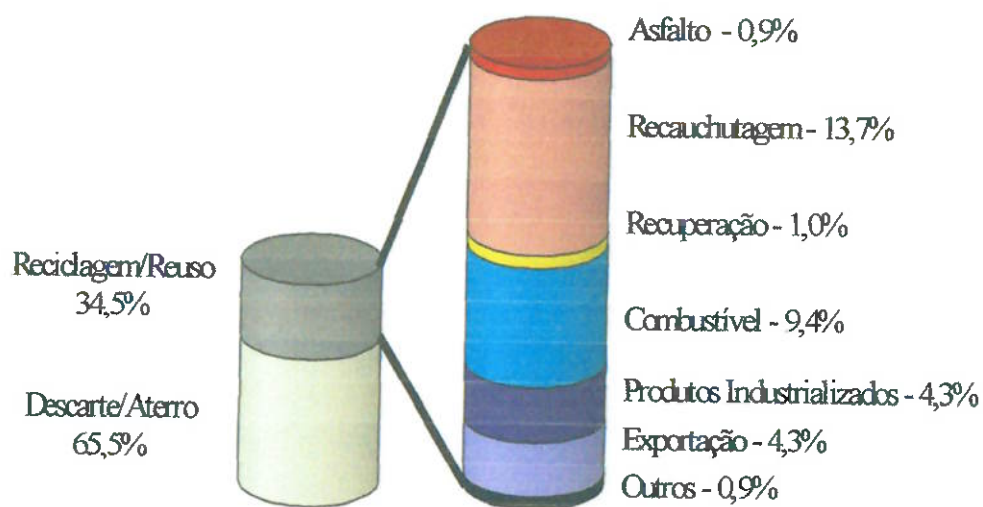
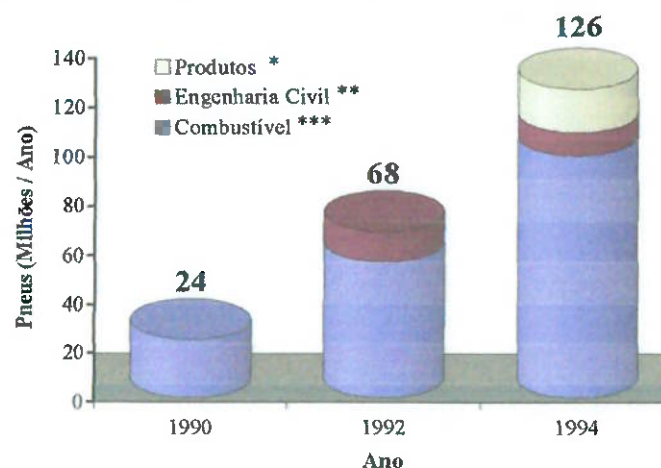


Figura 6 - Percentagem de pneus dispostos, reciclados e reusados [32].

O pneu apresenta um enorme potencial para reciclagem quer para seu aproveitamento energético, quer para sua utilização como matéria prima. Tal fato é notado na evolução do mercado nos últimos anos. A utilização de pneus descartados apresenta um crescimento vertiginoso. O mercado cresceu mais de cinco vezes apenas nos quatro primeiros anos da década passada. Este crescimento se deve não apenas pela expansão dos mercados existentes mas também pela formação de novos mercados, como se pode ver na Figura 7. A Figura 7 apresenta a evolução da utilização de pneus descartados em alguns mercados americanos <sup>[39]</sup>.



**Figura 7 - Comparação entre alguns mercados de pneus usados nos EUA em 1990, 1992 e 1994. Fonte: ScrapTire Management Council. \* Borracha granulada e produtos industrializados; \*\* Usos em pavimentação e outros; \*\*\* Usos na indústria de cimento, de papel, geração de eletricidade e pirólise <sup>[39]</sup>.**

Apesar do Brasil apresentar baixos índices de reciclagem, o Brasil apresenta um alto índice de recauchutagem, cerca de 70% da frota de transporte de carga e passageiros o que prolonga a vida dos pneus em 40%. Outros 14 milhões de pneus, principalmente compostos por pneus de carro de passeio, são recuperados todo ano por sucateiros. Estes fatores diminuem a geração deste resíduo <sup>[31]</sup>.

## **COMBUSTÃO**

---

A utilização da combustão de pneus como a principal rota de recuperação do potencial energético disponível nos pneus requer um entendimento dos fenômenos associados a essa prática. Através dos conceitos básicos da ciência de combustão pode-se otimizar os parâmetros de processo de combustão dos pneus a fim de se obter os melhores resultados possíveis quanto à eficiência e poluição obtidas.

### ***Chama e Estrutura de Chama***

---

Uma chama pode ser vista como uma onda de combustão plana que se propaga por uma mistura inflamável. A chama mais simples é a chama laminar na qual o combustível e o oxidante são pré-misturados. A literatura sugere que esta chama consiste de quatro regiões distintas. 1) não-reação, 2) pré-aquecimento, 3) reação, 4) gás queimado <sup>[40]</sup>.

Em muitos casos, o combustível e o ar de uma chama não estão inicialmente misturados. Isto conduz a um tipo completamente diferente de chama chamada: chama de difusão. No caso mais simples, gás e ar são injetados paralelamente e no encontro há a ignição. À interface, acontece difusão molecular, resultando em uma região onde a combustão é possível e onde a chama se forma <sup>[40]</sup>.

Pouco antes de atingir a região da chama, o combustível é pirolizado ou quebrado a moléculas menores e radicais livres. Isto também resulta na formação de fuligem (carbono) que dá a estas chamas a cor amarela típica. Ao atingir a zona de chama, mais oxigênio está presente, permitindo que os produtos da pirólise reajam até que finalmente eles atravessem o contorno estequiométrico e reação seja completada.

### ***Combustível Gasoso***

---

Quando um combustível gasoso queima passa por dois processos principais: 1) Misturar-se ao ar e 2) Misturar-se com os gases quentes em combustão ou já queimados presentes na câmara. Estes gases fornecem calor e radicais livres (O, H e OH), que em contato com o combustível e o ar provocam a ignição e reação. <sup>[41]</sup>.

### Metano

Com o aquecimento e o ataque pelos radicais livres, o metano reage formando metil ( $\text{CH}_3^+$ ), seguindo-se a formação de espécies com maior teor de oxigênio, de maneira que processo geral pode ser representado pela equação:



O combustível original é convertido em dois novos combustíveis (CO e  $\text{H}_2$ ) e em um produto ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Este processo, conhecido como pirólise oxidativa, ocorre rapidamente, em uma fração de milissegundo a poucos milissegundos, dependendo da temperatura da chama, da pressão e da relação combustível/ar. Em seguida a pirólise oxidativa, o  $\text{H}_2$  é oxidado formando mais água e liberando calor. Este processo também é rápido, normalmente em menos de um milissegundo <sup>[40]</sup>.



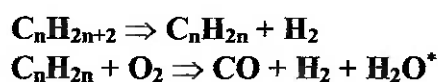
Finalmente, o CO é oxidado, formando  $\text{CO}_2$  e libertando mais calor. Este processo é geralmente mais lento que as outras etapas, e tipicamente requer alguns a vários milissegundos para acontecer.



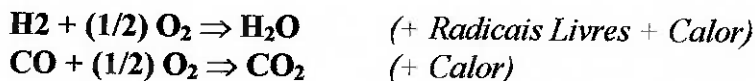
A câmara de combustão pode então ser dividida em zonas, nas quais: 1) a atividade dos radicais livre é alta, 2) o combustível sofre pirólise oxidativa, 3) o hidrogênio é oxidado, 4) o CO começa a ser oxidado, e 5) uma zona de pós-chama na qual o CO continua sendo oxidando até sua completa consumição <sup>[40]</sup>.

### Alcanos

Quando alcanos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) são queimados, a química de reação é diferente do metano. Primeiro, os alcanos sofrem conversão a um ou mais alcenos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ), especialmente para etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) e propileno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Os alcenos sofrem reação de pirólise oxidativa a CO,  $\text{H}_2$ , e  $\text{H}_2\text{O}$ , mas sob um mecanismo químico diferente do metano. As reações globais são <sup>[41]</sup>:



\* não balanceada



### Poluentes da Combustão de Gás e Controle de Poluentes

#### Hidrocarbonetos

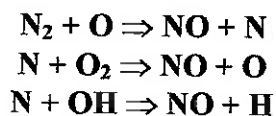
Qualquer combustível em uma chama será consumido. Assim, quando há emissão de combustível não-queimado de uma câmara de combustão, a emissão é causada pela não "passagem" do combustível pelas zonas de chama <sup>[41]</sup>.

#### CO

O monóxido de carbono é emitido quando a temperatura é muito baixa para efetuar oxidação completa do CO a CO<sub>2</sub> ou quando o tempo de residência na câmara de combustão é muito curto, ou ainda, quando há oxigênio insuficiente. As emissões de CO são controladas por ar suficiente para assegurar oxidação do CO. Porém, muito ar é "ruim", já que a zona pós-chama ficará muito fria para oxidar o CO. Catalisadores no fluxo de exaustão também são usados para controlar as emissões de CO <sup>[41]</sup>.

#### NO<sub>x</sub>

O mecanismo predominante de formação de óxidos de nitrogênio é descrito por Zeldovich (estendido):



Quando este processo acontece na zona de pós-chama, a formação de NO é dependente da temperatura. Para limitar a quantidade de NO formado, é necessário reduzir a temperatura de combustão, reduzir o tempo de residência (entretanto isto aumentará a emissão de CO), ou limitar a disponibilidade de oxigênio <sup>[40]</sup>.

NO também se forma na zona de chama, neste caso, são as concentrações de O atômico e OH que afetam a formação de NO. São usados muitos métodos para controlar a emissão de NO<sub>x</sub>. Uma técnica que merece destaque é conhecida como requeima. Requeima refere-se a uma

técnica onde parte do combustível (tipicamente 10 – 30%) é adicionada em uma seção separada designada zona de requeima, onde existem condições de excesso de oxigênio, o que leva a uma redução do  $\text{NO}_x$  formado na região principal de combustão. Quando o combustível é adicionado na zona de requeima, a altas temperaturas, ele sofre uma pirólise oxidativa, gerando uma alta concentração de radicais livres. Estes radicais promovem a formação de N e outros reagentes fixam o nitrogênio a partir do NO, por exemplo:  $\text{NO} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$ . Estes reagem com NO para formar  $\text{N}_2$ . Ar é adicionado acima da zona de requeima para completar a combustão [42].

### Combustível líquido

Quando um combustível líquido é queimado, há alguns aspectos adicionais da combustão e da formação de poluente que devem ser analisados:

#### Atomização

É prática comum inserir o combustível na câmara de combustão por um atomizador. Há muitos tipos de atomizadores, alguns dos quais utilizam pressões muito altas e, outros, o auxílio de vapor e ar para efetuar a atomização. Geralmente, quanto melhor o *spray* produzido pelo atomizador melhor o processo de combustão.

#### Vaporização

As gotículas de combustível são vaporizadas à medida que recebem calor pelo contato com os gases quentes na câmara de combustão. O calor também pode ser recebido através de radiação de qualquer parede refratária da câmara de combustão.

#### Modos de Combustão

Se o processo de vaporização for rápido, quando comparado à reação química, a combustão do combustível líquido acontece principalmente como nuvens de vapor e o mecanismo químico apresentado para a reação de alcanos é válido. Por outro lado, se a vaporização for lenta, pode ocorrer a queima individual das gotículas, afetando oxidação do óleo [40].

Não necessariamente a quantidade de combustível não queimado,

CO, e emissões de NO<sub>x</sub> aumentam com a queima de óleo em comparação com a queima de combustível gasoso. Alguns combustíveis líquidos contêm enxofre, nitrogênio orgânico, e elementos minerais que podem conduzir a poluição adicional.

### **Combustível sólido**

O principal combustível sólido é o carvão mineral. Carvão mineral é queimado de vários modos, dependendo do tamanho das partículas, entretanto, geralmente é queimado na forma de um pó fino de cerca de 70 µm de diâmetro.

Em todos os queimadores de combustível sólido, na primeira fase do processo, o combustível sofre aquecimento e desvolatilização. A desvolatilização é análoga ao processo de vaporização para o combustível líquido. Na desvolatilização, parte do combustível sólido se decompõe formando principalmente: CO, H<sub>2</sub>, hidrocarbonetos leves (como: metano, etano, etileno e propano), hidrocarbonetos oxigenados, hidrocarbonetos de peso molecular médio, hidrocarbonetos de peso molecular alto (alcatrão) e gases inertes (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Estes voláteis queimam por um mecanismo semelhante ao descrito anteriormente para os alcanos. Após a liberação de voláteis, é possível para o oxigênio difundir-se à superfície e oxidar a partícula de carvão <sup>[41]</sup>.

Quando o combustível sólido está sendo aquecido, a maior parte do N é liberado durante a fase de desvolatilização como cianeto de hidrogênio (HCN), outras espécies de cianeto e como amônia (NH<sub>3</sub>) são prontamente convertidas a NO ou N<sub>2</sub> <sup>[43]</sup>.

### **Material Particulado**

A designação: material particulado inclui uma vasta gama de substâncias poluentes dentre elas: fuligem, cinzas volantes, e alguns aerossóis que permanecem suspensos no ar. Estas partículas são uma mistura de partículas sólidas visíveis e microscópicas e minúsculas gotas de líquidos.

Tremendas quantias de material particulado estão suspensas na atmosfera. Porém, esse material particulado é transitório. Embora os tempos



de residência em suspensão e os processos de eliminação variem segundo o tamanho do particulado, todo material particulado será depositado.

Há vários modos para classificar o material particulado atmosférico; agências ambientais escolheram dividir partículas em várias frações de tamanho (diâmetro aerodinâmico) e os medir em unidades de massa de partícula por volume de unidade de atmosfera ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). As partículas suspensas podem ser sólidas ou líquidas, orgânicas ou inorgânicas, podem ser emitidas diretamente (particulado primário) ou como resultado de reações químicas e/ou térmicas na atmosfera (particulado secundário).

É útil definir as três gamas de tamanho no contexto do equilíbrio de massa e aspectos de saúde. Todo o material em suspensão na atmosfera é conhecido como particulado suspenso total. Isto inclui todo sólido aerotransportado e partículas líquidas, exceto água pura, variando em tamanho de aproximadamente  $0,005 \mu\text{m}$  até  $100 \mu\text{m}$  em diâmetro.

Como descrito por LYONS e SCOTT <sup>[44]</sup>, partículas em suspensão na atmosfera são produzidas por vários processos, incluindo:

- condensação gás-partícula;
- crescimento e coagulação;
- ondas quebrando no oceano;
- erosão eólica;
- emissões diretas;
- meteoritos;
- erupções vulcânicas.

O material particulado com menos de  $10 \mu\text{m}$  de diâmetro aerodinâmico é conhecido como  $\text{MP}_{10}$ , normalmente chamadas de partículas inaláveis ou torácicas, pois podem penetrar no compartimento torácico (da traquéia até, e inclusive, os alvéolos) do sistema respiratório humano. A queda de meteoritos é a fonte mais comum das partículas atmosféricas com mais de  $10 \mu\text{m}$ . Tais partículas tendem a ter tempos de residência muito curtos.

O  $\text{MP}_{10}$  é geralmente subdividido em dois grupos: fino e grosso. O grupo fino define partículas com  $2,5 \mu\text{m}$  ou menos de diâmetro ( $\text{MP}_{2,5}$ ). O

outro engloba partículas maiores que 2,5  $\mu\text{m}$  (mas menos de 10  $\mu\text{m}$ ). Este grupo se compõe de partículas proveniente das mais diversas fontes como: um veículo trafegando em uma estrada não pavimentada, mineração, erosão pelo vento, etc <sup>[45]</sup>.

Partículas maiores que 2,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro são formadas principalmente por processos mecânicos que envolvem moagem ou pulverização como construção, demolição, mineração e fabricação de cimento. Estas partículas contêm materiais comuns à crosta terrestre e o oceano, refletindo as fontes naturais e são contribuintes à fração grossa. Elementos típicos incluem: ferro, oxigênio, cálcio, silício, alumínio, sódio e cloro.

Partículas com menos de 2,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro são formadas principalmente por combustão ou reações químicas secundárias na atmosfera <sup>[46;47]</sup>. A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte de emissão de particulado, incluindo a combustão de carvão mineral, óleo, diesel, gasolina, gás e madeira; para transporte, geração de energia e aquecimento (fornos). Processos realizados à alta temperatura como, fusão de metais e produção de aço também são fontes significativas.

Partículas finas primárias são formadas pelo processo de combustão de dois modos:

- Condensação dos vapores de alta temperatura sobre outras partículas (quando presentes)
- Nucleação homogênea (se concentrações de vapor são suficientemente altas).

Tais partículas são lançadas diretamente à atmosfera da fonte de combustão. Partículas finas secundárias formam-se na atmosfera. Elas são o resultado de três possíveis processos:

- Reações entre moléculas de gás para formar partículas novas,
- Coagulação de duas partículas para formar uma partícula maior
- Interações de gás-partícula com gases que estão sendo absorvidos e adsorvidos sobre as partículas existentes. Tais reações envolvem gases como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , e compostos orgânicos voláteis <sup>[44]</sup>.

Estas partículas crescem a um tamanho de 0,01  $\mu\text{m}$  a 0,1  $\mu\text{m}$  por incorporação adicional de vapores e outras partículas (condensação e coagulação) e se comportam semelhantemente a um gás. Partículas maiores que 0,1  $\mu\text{m}$  transformam-se na atmosfera por processos de coagulação que formam partículas maiores pela acumulação (0,1 - 2,5  $\mu\text{m}$ ) e são retiradas da atmosfera através de processos nucleação de chuva ou arraste pela chuva <sup>[44]</sup>.

As partículas abaixo de 1  $\mu\text{m}$  são opticamente ativas. Automóveis, atividade industrial, vulcões e ondas do mar geram partículas primárias maiores que 1  $\mu\text{m}$  (não há nenhuma fonte importante de partículas entre 0.1  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ ). A Tabela 7 resume algumas propriedades de partícula em suspensão na atmosfera <sup>[44]</sup>.

De uma perspectiva meteorológica, o  $\text{MP}_{10}$  geralmente permanecerá em suspensão na atmosfera até que algum processo aja para mudar a massa de ar regional como um todo a tal ponto que ele seja movido para outra área ou removido da atmosfera. Tais processos incluem, por exemplo, a passagem de uma frente (frentes definem os limites entre massas de ar) <sup>[44]</sup>.

**Tabela 7 - Algumas propriedades de partícula em suspensão na atmosfera <sup>[44]</sup>.**

Raio da Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Velocidade de Precipitação (cm/s)	Tempo de Residência	Processo de Remoção
0,1	$2,5 \times 10^{-2}$	-	Nucleação
1,0	2,5	~1 mês	Sedimentação
10,0	150	~12 horas	Sedimentação
100,0	-	~10 minutos	Sedimentação

As partículas mais finas podem se manter em suspensão no ar e viajar por longas distâncias. Nos Estados Unidos estudos realizados no Rocky Mountain National Park mostraram que um terço da névoa do Grand Canyon é proveniente da região de Los Angeles, sul da Califórnia, cerca de 500 km de distância <sup>[45]</sup>.

### **Efeitos do material particulado à saúde**

A literatura científica apresenta uma vasta quantidade de estudos

sobre material particulado, tanto individualmente como em combinação com outros poluentes. Uma série de problemas de saúde é relacionada, incluindo:

- Morte Prematura;
- Admissões a prontos-socorros e hospitais relacionados problemas respiratórios;
- Piora de asma;
- Sintomas agudos de problemas respiratórios, incluindo, tosse aguda e dificuldade ou dor para respirar;
- Bronquite crônica;
- Diminuição da função pulmonar, que pode ser constatada na diminuição do volume de ar respirado;
- Alterações da desobstrução muco-ciliar;
- Inflamação do pulmão
- Ausência no trabalho ou em escolas <sup>[45]</sup>.

Os riscos à saúde devidos à inalação de material particulado estão diretamente relacionado ao tamanho aerodinâmico da partícula. Quanto menor a partícula, mais fundo pode penetrar no pulmão e maior o potencial impacto de saúde. A fonte geradora também apresenta um papel importante na definição deste risco. Essa influência pode ser notada na Tabela 8 que mostra alguns limites de exposição à material particulado.

**Tabela 8 - Limites de exposição à material particulado <sup>[48]</sup>.**

<b>Material</b>	<b>Limite de Exposição</b>
Poeira Respirável	2 - 5 mg/m <sup>3</sup>
Poeira Respirável com Teor de Quartzo Acima de 5% do Total	$\frac{10 \text{ mg} / \text{m}^3}{\% \text{quartzo} + 2}$
Voláteis Orgânicos de Carvão Mineral (alcatrão)	0,1 mg/m <sup>3</sup> , 10 h <sup>(*)</sup>

\* Massa média em extratos a base de ciclohexano.

Se partículas maiores que 10 µm são inaladas, elas tendem a ficar retida na garganta ou no nariz, e são eliminadas do corpo espirrando, tossindo ou assuando-se o nariz; ou ainda pelo sistema digestivo.

Geralmente, estas partículas não são associadas com danos à saúde humana. Uma exceção óbvia é o pólen que provoca reações alérgicas em muitas pessoas <sup>[49]</sup>.

Partículas finas contêm uma proporção mais alta de espécies químicas potencialmente prejudiciais, como ácidos, metais pesados, amônia, sulfatos, nitratos, PAH's (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), e outras combinações orgânicas comparadas a partículas maiores que 2,5 µm em diâmetro <sup>[46]</sup>. Carbono elementar também é um componente comum.

Recentes estudos sugerem que a exposição a partículas muito finas (MP<sub>2,5</sub>) apresentaram um risco de mortalidade duas vezes superior à associada a MP<sub>10</sub>. Isto se dá por que aproximadamente 25 - 60% das partículas finas inaladas podem ser depositadas na região de troca de gás alveolar do pulmão, enquanto menos de 5% de partículas maiores (aproximadamente 10 µm) atingem a mesma região pulmonar <sup>[50,51]</sup>

Os mecanismos toxicológicos exatos ainda não são bem compreendidos, mas diversas teorias têm surgido. A análise de estudos epidemiológicos requer a consideração de diversos fatores como: poder e estabilidade da associação, relação dose-resposta, aceitação biológica e coerência com outros fatos conhecidos. Baseados nestes fatores uma série de prestigiados grupos internacionais como o Comitê Britânico sobre Efeitos Médicos de Poluentes Atmosféricos e o Comitê do Conselho de Saúde da Holanda concluíram haver uma relação causa-efeito entre material particulado e mortalidade <sup>[52]</sup>.

Os estudos epidemiológicos têm mostrado uma relação linear entre exposição e efeito, ou seja, quanto maior a concentração de partículas maior os efeitos na saúde da população. Tem sido demonstrada uma série de efeitos em concentrações bem abaixo dos níveis estabelecidos pela EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana). Até agora não foi possível se estabelecer o limite abaixo do qual não ocorrem danos à saúde. Enquanto não se estabelece esse limite os estudos epidemiológicos de longa duração têm mostrado que os riscos de morte prematura começam a aumentar a partir de concentrações médias anuais acima de 10 g/m<sup>3</sup>, para material particulado abaixo de 2,5 µm de diâmetro, de acordo com a Organização

Mundial de Saúde [52].

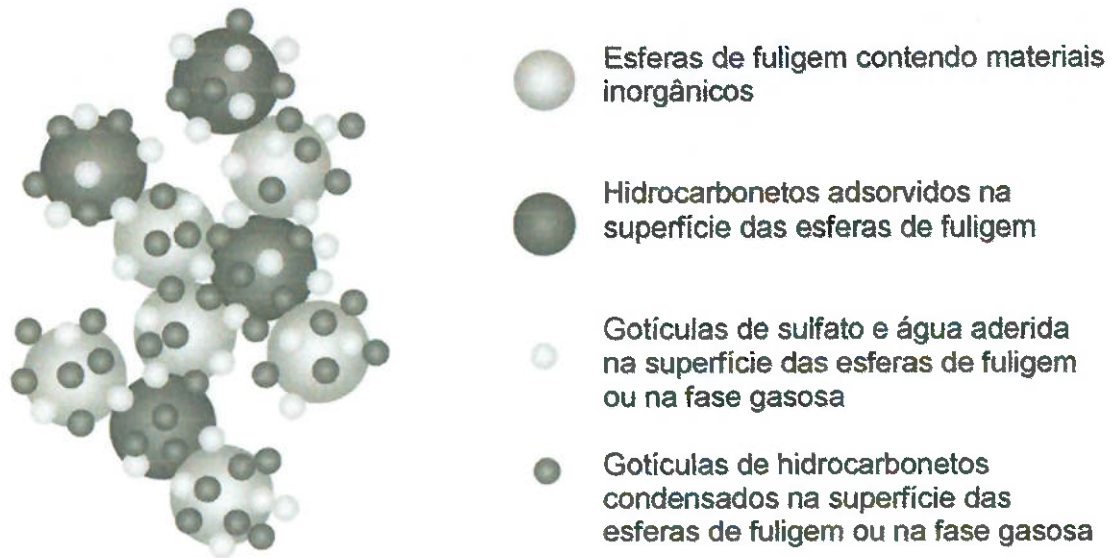
Um estudo mostrou que aumentos de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  na concentração de particulado inalável sobre um nível básico de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  resultam em um aumento linear em danos à saúde. Quanto maior o aumento à exposição, maior o risco de danos. Especificamente, a cada incremento de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , em  $\text{MP}_{10}$  sobre valor inicial de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , provoca-se:

- Aumento em 1,0% na mortalidade total;
- Aumento em 3,4% na mortalidade respiratória;
- Aumento em 1,4% na mortalidade cardíaca;
- Aumento em 0,8% na hospitalização por problemas respiratórios;
- Aumento em 0,6% na hospitalização por problemas cardíacos;
- Aumento em 0,7% na hospitalização por asma;
- Aumento em 3,4% em consultas de emergência por asma;
- Aumento em 2,3% em consultas de emergência por doenças pulmonares obstrutivas crônicas;
- Aumento em 9,5% em dias de atividade respiratória reduzida;
- Aumento em 4,9% em dias de atividade reduzidos ao mínimo;
- Aumento em 4,1% no absentismo escolar;
- Aumento em 3,0% em doenças do sistema respiratório inferior;
- Aumento em 0,7% em doenças do sistema respiratório superior;
- Aumento em 1,2% em tosse [53].

Além dos riscos à saúde, o material particulado é o principal responsável pela diminuição da visibilidade. Essa diminuição alcança valores de até 70% em relação a visibilidade sob condições naturais [45].

### **Fuligem**

O principal material particulado é a fuligem, e em muitos casos a denominação material particulado se confunde com a própria fuligem. A fuligem é um subproduto resultante da combustão incompleta de compostos orgânicos. A fuligem é composta basicamente por compostos orgânicos como: carbono e PAH's, mas pode conter uma variedade de compostos inorgânicos, como: metais, óxidos, sais, líquidos e gases absorvidos, nitrogênio e compostos sulfatados, ver Figura 8 [45].



*Figura 8 – Composição típica do material particulado das emissões de motores a diesel* <sup>[12]</sup>.

Embora inicialmente tida como um resíduo, a fuligem, pode ser usada como um insumo na indústria. A fuligem foi primeiramente utilizada na indústria metalúrgica para a recuperação dos metais contidos. Devido à presença de metais e nitrogênio passou-se, também, a se utilizar esse material na produção de fertilizantes. Igualmente outras atividades utilizam a fuligem, dentre elas: produção de alumínio, gaseificação e produção do coque, fundição de aço e ferro.

As pessoas são expostas à fuligem ao respirarem partículas finas, consumirem alimentos impregnados e através do contato com a pele. Trabalhadores de indústrias que produzem fuligem como um subproduto e trabalhadores de empresas de transporte, isto é, condutores de veículos movidos a diesel, sofrem os riscos de exposição à fuligem <sup>[54,55]</sup>. Entretanto toda a população, em menor grau, está exposta à fuligem como resultado da poluição industrial. Como um componente da poluição do ar a fuligem é mais abundante em cidades com maior carga de poluição atmosférica <sup>[45,56]</sup>.

A fuligem e os componentes da fuligem têm a muito sido associados ao aumento do risco de cânceres de pulmão, bexiga e pele <sup>[57]</sup>. Diversos grupos governamentais e científicos têm reconhecido a fuligem como carcinogênica. Nos Estados Unidos o Carcinogen Assessment Group da EPA incluiu a fuligem em sua lista de potenciais carcinogênicos, o National

Toxicology Program classifica a fuligem como: “reconhecida como carcinogênica humana”, a International Agency for Research on Cancer (IARC) a classifica como carcinogênica do grupo 1 [58].

O primeiro caso de câncer de pele relacionado com fuligem foi relatado a mais de 200 anos atrás, quando limpadores de chaminé apresentaram um aumento do risco de câncer escrotal. Desde os primeiros relatos, vários estudos epidemiológicos demonstraram a correlação entre a exposição à fuligem e o risco de câncer. Trabalhos mais recentes em limpadores de chaminé na Suécia e na Dinamarca mostraram um significativo aumento no câncer de pulmão. Semelhantes estudos na Alemanha e no Reino Unido, chegaram às mesmas conclusões. Um dos estudos ainda sugere o aumento do risco a câncer de esôfago, câncer primário de fígado e leucemia entre os mesmos trabalhadores [58,59].

Em dois estudos independentes, fuligem de coque foi aplicada na pele de camundongos que produziram tumores. Em outro estudo com animais, implantes de fuligem de madeira sob a pele produziram tumores localizados em fêmeas de ratos. Extratos de fuligem de óleo combustível produziram tumores em camundongos após aplicações hipodérmicas e tumores de pulmão em ratos que inalaram estes extratos [59].

A fuligem se mostrou ainda mutagênica em diversos laboratórios. Extratos de fuligem foram mutagênicos a bactérias e a uma cultura de linfoblastos humanos. Extratos das emissões de particulado da combustão de madeira mostraram causar dano ao DNA de células ovarianas de fêmeas de *hamster* [58].

### **Filtragem do material particulado**

Com urbanização e crescente industrialização as emissões começaram a criar um sério problema a qualidade do ar, particularmente em áreas urbanas. Na década de 70, começaram a entrar em vigor legislações e padrões para regular tais emissões. À medida que os anos se passaram as legislações e padrões se tornaram mais restritivos conduzindo à melhoria de todas as tecnologias e processos. Nas últimas duas décadas, as emissões de material particulado foram alvo de tais regulamentações.



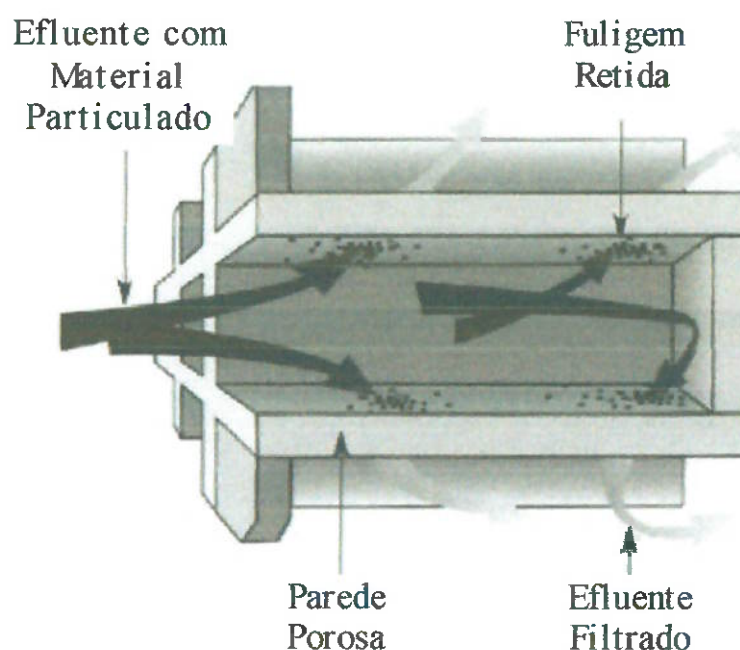
A filtração de alta temperatura dos efluentes de incineração é uma técnica potencial para assegurar a remoção completa do material particulado, como: fuligem e outros orgânicos. Filtros de carboneto de silício, em usinas de tratamento térmico, permitem um uso contínuo devido à oxidação das partículas retidas. Altos tempos de residência e efeitos catalíticos aumentam a eficiência de oxidação significativamente no filtro.

Monólitos extrudados são usados em reatores de controle de emissão e escapamentos de automóveis para a redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio e para filtração a quente de partículas. Estes monólitos estão sob crescente desenvolvimento e avaliação para muitas aplicações novas, por exemplo, indústrias de processos químicos e refino, combustão catalítica, redução de ozônio, etc. [60]

As configurações e propriedades destes monólitos são descritas em termos de parâmetros geométricos e hidráulicos [61,62]. Estas propriedades podem ser definidas em termos de espaçamento de cela, densidades de parede e densidade de celas, definida como: o número de celas por unidade de área de uma seção transversal. O projeto de catalisadores monolíticos requer um equilíbrio de parâmetros geométricos como densidade de cela ou espessura de parede para atingir as exigências do processo externas, como: velocidade, fluxo de gás, perda de pressão, etc.

O filtro de particulados utilizado em motores a diesel (*Diesel Particulate Filter* - DPF) é o método mais efetivo para remover partículas de fuligem de motores a diesel. A regeneração do filtro é crítica para motores contínuos e para operação do veículo a baixa pressão de escape. A regeneração interna controlada dos filtros é uma área que continua sendo explorada. A filtração acontece quando as partículas carregadas pelo gás de escape são empurradas à parede pelo fluxo entre canais adjacentes. As partículas de fuligem são apanhadas no canal de entrada e um fluxo livre de partículas atinge o canal de saída. Continuamente a fuligem está sendo queimada, limpando o canal e recuperando a pressão de escape. Cordierite e carboneto de silício são dois materiais que estão comercialmente disponíveis para o tratamento das emissões de motores a diesel. Desenvolvimento de materiais novos para DPF está em desenvolvimento [60].

Na Northeastern University foi realizado um extenso trabalho usando filtros cerâmicos, em formato de colméia, na exaustão de motores a diesel para filtração de fuligem. As características de filtração para tais monólitos cerâmicos foram excelentes com baixa perda de pressão. Normalmente, estes filtros eram de carboneto de silício (SiC) com uma estrutura de colméia apresentando um fluxo de gases através das paredes internas do filtro, podendo controlar emissões com temperatura de até 1500°C, com aceitavelmente baixa perda de pressão e eficiências de retenção de partículas de até 99% na gama de submicron, ver Figura 9 [63].



*Figura 9 – Esquema de um filtro cerâmico de carboneto de silício (SiC) com uma estrutura de colméia apresentando um fluxo de gases através de suas paredes internas.*

### **Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH)**

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAH's) são uma classe de poluentes orgânicos que são liberadas ao meio ambiente em quantidade, principalmente pela atividade humana. Os PAH's são compostos de carbono e hidrogênio arranjados em dois ou mais anéis acoplados. O PAH de menor massa molecular é o naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>). O maior sistema de anéis acoplados é a grafite. Os PAH's são componentes naturais do petróleo cru e refinado e do carvão mineral. Alguns PAH's são manufacturados, na forma pura estes PAH's são sólidos

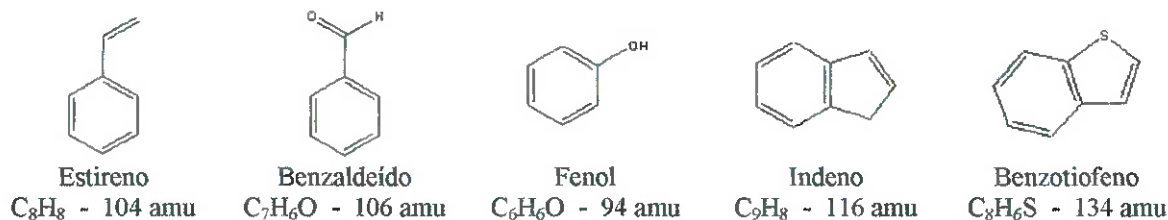
incolores, brancos ou de um amarelo esverdeado. A Figura 10 apresenta uma série de hidrocarbonetos aromáticos classificados segundo o número de anéis benzênicos. Nota-se nesta figura a presença de alguns “monocíclicos” e os principais PAH’s de até seis anéis.

Por causa das baixas pressões de vapor, os PAH’s estão presentes no ar, a temperaturas ambientes, como gases ou associados com partículas. Os PAH’s de menor massa molecular, como o fenantreno, são encontrados quase que exclusivamente na fase gasosa; os PAH’s de maior massa molecular, como o Benzo[a]pireno (B[a]P), são encontrados quase que totalmente adsorvidos sobre outras partículas. Os PAH’s são relativamente insolúveis em água, mas dissolvem-se em gorduras e óleos.

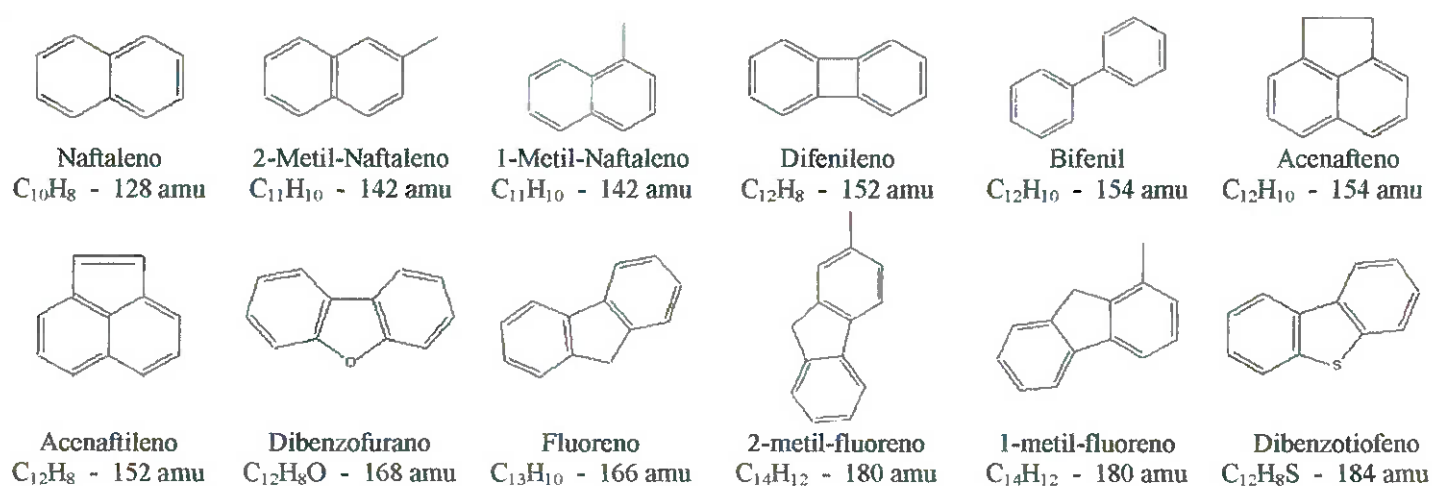
Os PAH’s são formados naturalmente no ambiente, durante processos como reações geológicas térmicas e incêndios naturais. Entretanto as atividades humanas são fontes mais significantes de formação de PAH’s.

A combustão de materiais orgânicos é a principal responsável pela produção PAH’s, que são liberados ao meio ambiente na exaustão de material particulado e em resíduos sólidos. Os PAH’s são formados a partir da combustão incompleta de compostos orgânicos, em particular, os de alta massa molecular. Essa produção é favorecida por: uma chama que apresente deficiência em oxigênio, temperaturas da ordem de 650 – 900°C e por combustíveis que não sejam altamente oxidados. Devido a sua baixa pressão de vapor, muitos PAH’s condensam imediatamente e formam um filme fino que adsorve sobre as partículas de fuligem ou formam partículas muito pequenas [64,65].

## 1 ANÉL



## 2 ANÉIS



## 3 ANÉIS

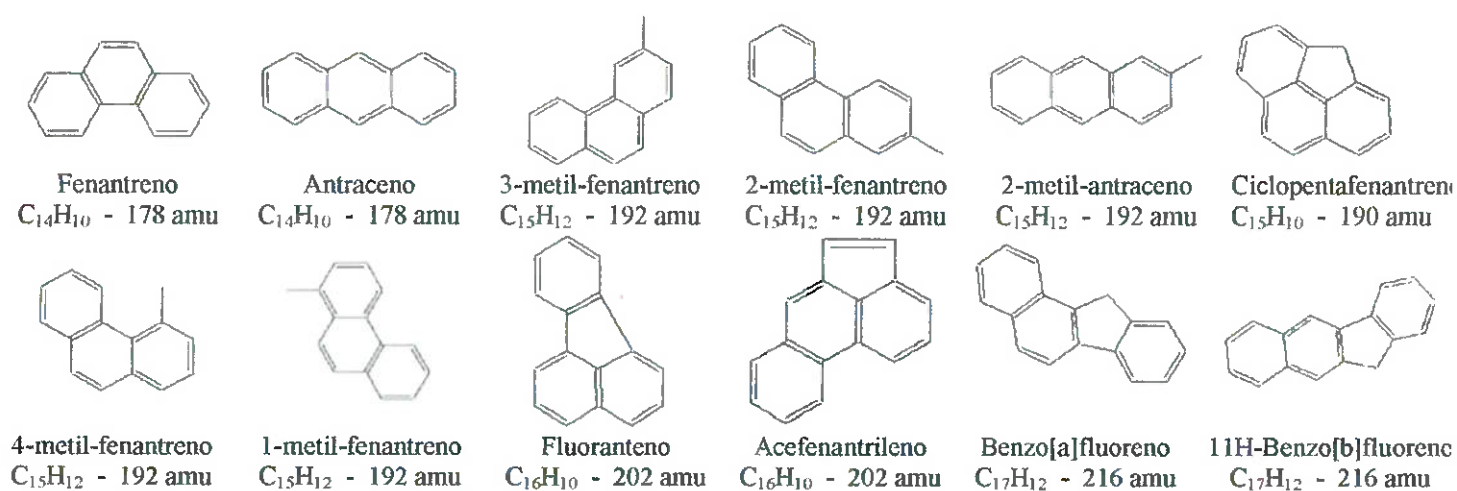
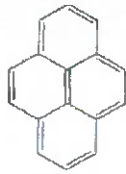
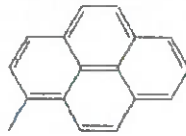


Figura 10 – Hidrocarbonetos aromáticos classificados segundo o número de anéis benzênicos.

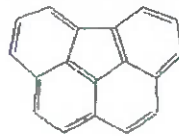
## 4 ANÉIS



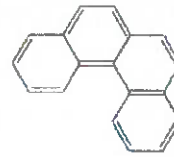
Pireno  
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> - 202 amu



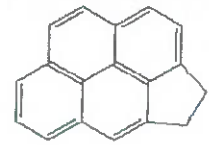
1-Metil-Pireno  
C<sub>17</sub>H<sub>12</sub> - 216 amu



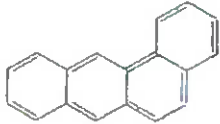
Benzo[ghi]fluoranteno  
C<sub>18</sub>H<sub>10</sub> - 226 amu



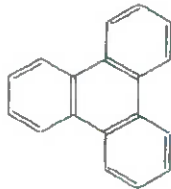
Benzo[c]fenantreno  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> - 228 amu



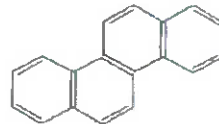
Ciclopenta[cd]pireno  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> - 228 amu



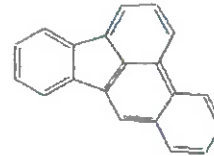
Benzoantraceno  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> - 228 amu



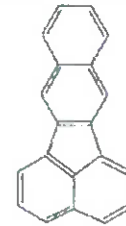
Trifenileno  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> - 228 amu



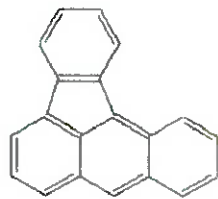
Criseno  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> - 228 amu



Benzo[b]fluoranteno  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> - 252 amu



Benzo[k]fluoranteno  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> - 252 amu

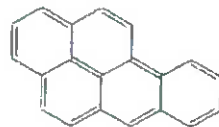


Benzo[a]fluorantenc  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> - 252 amu

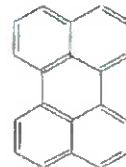
## 5 ANÉIS



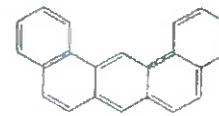
Benzo[e]pireno  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> - 252 amu



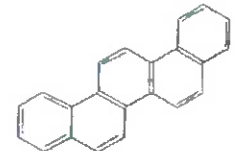
Benzo[a]pireno  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> - 252 amu



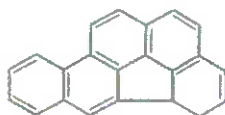
Pirelono  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> - 252 amu



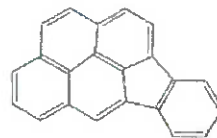
Dibenz[a,j]antraceno  
C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> - 278 amu



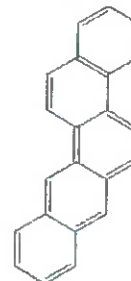
Piceno  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> - 252 amu



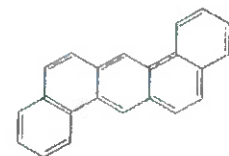
Indeno[7,1,2,3-cdef]criseno  
C<sub>22</sub>H<sub>12</sub> - 276 amu



Indeno[1,2,3-cd]pireno  
C<sub>22</sub>H<sub>12</sub> - 276 amu

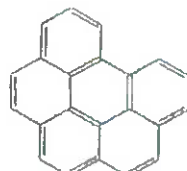


Benzo[b]criseno  
C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> - 278 amu

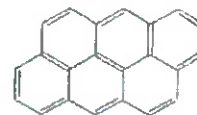


Dibenz[a,h]antraceno  
C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> - 278 amu

## 6 ANÉIS



Benzo[ghi]perileno  
C<sub>22</sub>H<sub>12</sub> - 276 amu



Antrateno  
C<sub>22</sub>H<sub>12</sub> - 276 amu

Figura 10 – Hidrocarbonetos aromáticos classificados segundo o número de anéis benzênicos. (continuação)

Na Tabela 9 são mostradas as fontes principais de PAH's total e B[a]P entre 1995 e 1996 no Reino Unido. Pode ser visto que certos processos industriais, como produção de coque e ânodos para a produção de alumínio, são as principais fontes de B[a]P que influenciam fortemente a concentração de B[a]P na redondeza das indústrias.

**Tabela 9 – Emissões estimadas no Reino Unido (particulado e voláteis) de PAH's e B[a]P de algumas fontes calculadas entre 1995 e 1996. (toneladas por ano) <sup>[66]</sup>.**

Fonte	Total* 1995	B[a]P 1995	Total 1996	B[a]P 1996
<i>Geração de Energia (doméstica)</i>				
Carvão & Combustível Sólido (sem fumaça)	300	2	270	2
Lenha	200	1	210	1
<i>Combustão Industrial</i>				
Carvão mineral	600	5	460	4
Lenha	20	0,1	24	0,1
<i>Processo Industrial específico</i>				
Fornos de coque	90	1	90	1
Produção de alumínio	200	1,3	190	1,3
Produção de ânodos (para prod. Alumínio)	1500	9	860	4
<i>Transporte Rodoviário</i>				
Petróleo	200	6	150	5
Diesel	30	1	30	1
Tratamento de madeiras	100	<0,1	100	<0,1
Incêndios naturais e queimadas agrícolas	100	3	100	3
Outras fontes	30	0,4	27	0,4
<b>Emissões totais</b>	<b>3370</b>	<b>30</b>	<b>2511</b>	<b>23</b>

\* Total refere-se à soma de 16 PAH's selecionados: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenz[ah]antraceno, indeno[123cd]pireno e benzo[ghi]perileno.

A queima de combustível doméstico também produz quantidades significantes de emissões bem como as emissões do tráfego em estradas. HARRISON <sup>[66]</sup> mostrou que 88% da concentração de B[a]P no ar da cidade Birmingham, UK são provenientes das emissões do tráfego em estradas. A Tabela 9 apresenta algumas estimativas das contribuições na emissão de PAH's de diversas fontes. Os PAH's estão presentes na atmosfera em baixas concentrações quando comparados a muitos outros poluentes e suas propriedades físicas e químicas tornam sua medida sujeita a maiores incertezas. Estas incertezas são consideráveis impedindo que seja feita uma

apropriada designação das proporções emitidas por cada fonte.

A remoção de PAH's da atmosfera é facilitada pela foto-oxidação. Os PAH's reagem prontamente com  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; entretanto estes processos tendem a formar substâncias de maior potencial carcinogênico.

Investigações analíticas e biológicas do alcatrão de carvão mineral fracionado foram realizadas pelo *Institute of Cancer Research* de Londres e identificaram o benzo[a]pireno (B[a]P) como o primeiro PAH carcinogênico, em 1933 <sup>[59]</sup>. Muitos PAH's tem atualmente sido considerados carcinogênicos quando testados em animais de laboratório, a Tabela 10 apresenta alguns PAH's classificados segundo seu grau carcinogênico <sup>[67]</sup>.

**Tabela 10 – Classificação de alguns PAH's quanto ao grau carcinogênico <sup>[67]</sup>.**

COMPOSTO	EPA*	IARC**
Acenaftileno	D	DND
Antraceno	D	3
Benz(a)antraceno	B2	2A
Benz(a)pireno	B2	2A
Benzo(e)pireno	DND	3
Benzo(b)fluoranteno	B2	2B
Benzo(g,h,i)perileno	DND	3
Benzo(j)fluoranteno	DND	2B
Benzo(k)fluoranteno	B2	2B
Criseno	B2	3
Dibenz(a,h)antraceno	B2	DND
Fluoranteno	D	3
Fluoreno	DND	3
Indeno(1,2,3-cd)pireno	B2	2B
Naftaleno	D	3
Fenantreno	D	3
Pireno	D	3

\* Dados: U.S. Environmental Protection Agency. B2: Provável Carcinogênico ao Ser Humano; D: Não Classificado.

\*\* Dados: International Agency for Research on Cancer. 2A: Provável Carcinogênico ao Ser Humano; 2B: Possível Carcinogênico ao Ser Humano; 3: Não Classificado.

DND – Dado não disponível

A exposição de seres humanos a um único PAH não ocorre, já que estas substâncias são sempre encontradas como uma mistura complexa de muitos PAH's. Alguns estudos têm procurado associações entre um determinado PAH e o câncer humano, mas estas substâncias, embora potentes em seu efeito carcinogênico, servem como limites para a exposição à mistura, que não apresenta uma composição constante o que torna difícil a avaliação dos danos à saúde e a atribuição das causas a uma única substância. Essa dificuldade levou muitos pesquisadores a estabelecer um dos PAH's como uma referência à exposição.

Os primeiros estudos sobre as emissões de PAH's mostraram uma tendência fortemente linear entre a formação de B[a]P e o total de PAH's. Estudos mais recentes, entretanto, mostraram que a relação B[a]P/PAH's é dependente tanto do local como da fonte de geração. Emissões de automóveis, por exemplo, apresentam baixa emissão de B[a]P, enquanto a queima de resíduos são altas em B[a]P. A equivalência total de exposição a B[a]P em uma mistura a que um indivíduo é exposto, é calculada tomando-se a soma dos produtos entre os potenciais relativos e níveis de exposição de cada PAH. Isso determina a resposta carcinogênica de um grupo de PAH's [64].

$$T_{PAH} = \sum_{j=1}^n R_j y_j + x \quad (1)$$

- Onde:
- $T_{PAH}$  = Exposição ao total de PAH's;
  - $n$  = Número total de PAH's, exceto B[a]P;
  - $y_j$  = Exposição ao j-ésimo PAH;
  - $x$  = Exposição ao B[a]P;
  - $R_j$  = Potencial relativo do j-ésimo PAH comparado com B[a]P (Tabela 11).



Tabela 11 – Potencial carcinogênico relativo ao benzo[a]pireno de alguns PAH's [64]

COMPOSTO	POTENCIAL		
	ICF-CA *	BTSA 95% **	
		BTSA	Intervalo de Confiança
Antantreno	0,320	0,19	0,02 - 1,32
Benz[a]antraceno	0,145	-	-
Benzo[a]pireno	1,00	1,00	0,02 - 1,32
Benzo[b]fluoranteno	0,140	0,11	0,04 - 0,74
Benzo[ghi]perileno	0,022	0,01	0,00 - 0,06
Benzo[j]fluoranteno	0,061	0,03	0,005 - 0,24
Benzo[k]fluoranteno	0,066	0,03	0,005 - 0,24
Benzo[e]pireno	0,004	0,003	0,00 - 0,02
Criseno	0,0044	-	-
Ciclopentadieno[cd]pireno	0,023	-	-
Dibenz[ah]antraceno	1,11	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,232	0,08	0,01 - 0,57
Pireno	0,081	-	-

\* Dados: The Bureau of Toxic Substance Assessment, 1989 [64].

\*\* Dados: ICF-Clement Associates, 1988 [64].

A Tabela 12 apresenta a contribuição estimada na atividade carcinogênica total de uma série de PAH's em três localidades distintas.

Tabela 12 – Contribuições estimadas de alguns PAH's (particulado e voláteis) na atividade carcinogênica total de misturas de PAH's em diferentes locais de exposição.

Tipo de local	Londres (média 1991-95)			Middlesbrough (média 1993-95)			Empresa Produtora de Alumínio		
	Ref.: 68	Ref.: 68	Ref.: 68	Ref.: 68	Ref.: 68	Ref.: 68	Ref.: 69	Ref.: 69	Ref.: 69
Fonte									
PAH a	C <sub>rel</sub>	P <sub>rel</sub>	C <sub>rel</sub> x P <sub>rel</sub>	C <sub>rel</sub>	P <sub>rel</sub>	C <sub>rel</sub> x P <sub>rel</sub>	C <sub>rel</sub>	P <sub>rel</sub>	C <sub>rel</sub> x P <sub>rel</sub>
Benzo[a]pireno	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Benz[a]antraceno	1,2	0,1	0,1	1,3	0,1	0,1	1,8	0,1	0,2
Dibenz[ah]antraceno	0,3*	1,91	0,6	0,5*	1,91	1,0	0,1	1,91	0,2
Benzo[b]fluoranteno	2,4	0,11	0,3	2,4	0,11	0,3	3,8	0,11	0,4
Benzo[k]fluoranteno	2,1	0,03	0,1	1,9	0,03	0,1	1,2	0,03	0,1
Indeno[123cd]pireno	1,8	0,08	0,1	1,5	0,08	0,1	0,7	0,08	0,1
Criseno	2,0	0,03	0,1	2,3	0,03	0,1	3,5	0,03	0,1
% Contribuição de B[a]P para atividade de carcinogênica total	44,6			37,5			49,3		

C<sub>rel</sub> = Concentração Relativa; P<sub>rel</sub> = Potencial Relativo. Em ambos os casos, relativo a benzo[a]pireno

\* Inclui dibenz[ac]antraceno.

Embora se tenha uma estimativa da equivalência a B[a]P e uma

análise do tempo necessário até o risco de câncer, poucos critérios ambientais de exposição a PAH's se têm produzido. A Tabela 13 mostra alguns limites concentração de B[a]P para exposição humana em algumas localidades do mundo <sup>[64]</sup>.

**Tabela 13 - Critérios ambientais de exposição à B[a]P em algumas localidades do mundo <sup>[64]</sup>.**

JURISDIÇÃO	TEMPO MÉDIO	CONCENTRAÇÃO (ng/m <sup>3</sup> )
Michigan, USA	-	0,3
Ontario, Canadá	30 min	3,3
Connecticut, USA	8 h	100
Ontario, Canadá	24 h	1,1* / 0,3**
USSR	24 h	1,0
Kansas, USA	1 ano	0,303
North Carolina, USA	1 ano	33,0
Ontario, Canadá	1 ano	0,22* / 0,30**
Vermont, USA	1 ano	0,3
Pennsylvania, USA	1 ano	0,7
Philadelphia, USA	1 ano	0,7
Washington, USA	10-6 risco ASIL*** Média Anual	0,6

\* Valor para uma única fonte.

\*\* Valor para o conjunto de todas as fontes.

\*\*\* ASIL - Indica o nível de aceitação da fonte de impacto.

A maioria dos PAH's carcinogênicos se apresenta quase que exclusivamente na forma de particulado. Independente das propriedades físicas e forma inicial de exposição, os efeitos carcinogênicos de indução de tumores dos PAH's dependem da transformação, no corpo, em substâncias que, distintas da substância mãe, são capazes de reagir e danificar o material genético (o DNA) nos núcleos das células. O processo de ativação é mediado por várias enzimas em tecidos suscetíveis <sup>[70]</sup>.

Os PAH's são facilmente absorvidos e após minutos ou horas da administração já atingem níveis de detecção na maioria dos órgãos internos, principalmente no tecido adiposo <sup>[64]</sup>. A atividade carcinogênica dos PAH's varia individualmente, em experimentos com animais e, para várias combinações, a capacidade deles para induzir tumores é incerta ou desconhecida. Alguns são documentados mais completamente que outros e a informação para B[a]P, em particular, é extensa. Em 1983 e 1987, a

Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC) classificou 48 PAH's segundo seu provável grau carcinogênico [58,70].

Em 1981, DOLL e PETO [71] publicaram uma revisão dos estudos sobre o risco de câncer do pulmão devido à exposição em ambientes profissionais associados com a exposição à poluição do ar em ambientes urbanos. Foi estimado que poluentes carcinogênicos, tais como B[a]P, podem ter contribuído em cerca de 10% nos casos de câncer do pulmão em áreas urbanas.

### **Combustão de pneus**

A combustão de carvões tem sido extensivamente estudada nas ultimas décadas e ainda é. Recentes trabalhos tem apresentado as semelhanças da combustão de carvão e pneu pulverizados [13-15,72-74].

Diversos testes de combustão de pneus inteiros e picados tem sido realizados em vários tipos de queimadores com e sem a presença de carvão mineral, como citado por EPRI [75], PIRNIE [76], CLARK et al. [77], LEMIEUX e colaboradores [78,79], KEARNEY [80] e HARDING [81].

Normalmente os pneus inteiros e picados são queimados em usinas que recuperam o conteúdo energético de resíduos (*waste-to-energy*), em fornos de cimento e indústrias de papel e celulose. No caso do TDF\* ser usado em queimadores de carvão mineral pulverizado, este deve então semelhantemente ser pulverizado. Recentes estudos nos laboratórios da Northeastern University investigaram a combustão e emissão de pneus pulverizados [13-15,72-74] e concluíram que partículas da ordem de 250  $\mu\text{m}$  queimaram tão rapidamente quanto partículas de carvão mineral muito menores ( $\approx 75 \mu\text{m}$ , que é o tamanho típico de carvões pulverizados). As partículas de pneu também queimaram a uma temperatura superior e liberaram de 3-5 vezes menos  $\text{NO}_x$ , 10% menos  $\text{CO}_2$  e emissões comparáveis de  $\text{SO}_2$  (em relação ao conteúdo de enxofre presente em ambos os combustíveis). Entretanto, a emissão de PAH's e CO foram superiores ao carvão mineral. Estas emissões poderiam ser minimizadas pela adição de ar adicional [13]. Um outro método para a minimização destas

\* TDF = Combustível derivado do pneu (*Tire Derived Fuel*)

emissões foi o co-processamento de pneus com carvão mineral pulverizados<sup>[14]</sup>.

Em suma, o comportamento, em laboratório, do tipo de chama da combustão de pneu pulverizado, mostrou-se similar a do carvão mineral pulverizado, semelhantemente as emissões se mostraram comparáveis, ao menos sob certas condições<sup>[13-15,73]</sup>. Não obstante, como a pulverização de pneu é um desafio e ainda um processo custoso, é economicamente vantajoso queimar-se pneus inteiros ou apenas picados. Infelizmente esse modo de combustão tem mostrado uma maior emissão de CO e de poluentes orgânicos, como PAH's e fuligem<sup>[14]</sup>

A combustão de pedaços de pneu da ordem de 1-2 cm<sup>3</sup> é de interesse tecnológico. A combustão de pneus inteiros tem encontrado aplicação em fornos de cimento e em usinas dedicadas à produção de energia a partir de resíduos. As altas temperaturas dos fornos de cimento (2000°C nos gases e 1450°C na carga) criam um ambiente propício para a oxidação do material ferroso presente nos pneus. Isso provê ao forno uma quantidade de energia adicional e ainda substitui parte do minério de ferro utilizado como matéria prima. O óxido de zinco, sempre presente, age como um mineralizador na produção do clínquer reduzindo a temperatura de clinquerização<sup>[82]</sup>. Entretanto, têm-se encontrado freqüentemente problemas na eficiência de conversão do carbono. Apenas uma limitada quantidade de dados na literatura tem relatado as emissões destas usinas, principalmente as emissões de poluentes orgânicos tóxicos.

Nota-se que quanto maior a tamanho da partícula de pneu, maiores são as emissões de poluentes, ou seja, a combustão de pedaços de pneu apresenta altas emissões de PAH, CO e particulados<sup>[16]</sup>. O pneu pulverizado quando queimado em um forno cilíndrico vertical, na forma de dispersões, apresentou menores emissões mesmo com relações combustível-ar muito ricas em combustível. Geralmente a combustão de partículas finas oferece uma melhor mistura entre o combustível e o oxidante do que a combustão de pedaços maiores.

A combustão de pedaços de pneu foi também contrastada com combustão em bateladas de pneu pulverizados e carvão mineral, alguns

resultados são apresentados abaixo:

- A combustão de TDF (pedaços ou pó) em bateladas gerou emissões de PAH's que são ordens de grandeza maiores do que as emissões de dispersões de pneu pulverizado em um forno vertical, dependendo do valor de  $\phi$  ( $\dot{\phi}$ ). Por outro lado, a combustão de carvão mineral pulverizado em bateladas (forno horizontal) e em dispersões (forno vertical) resultaram em quantidades comparáveis de PAH's.
- A combustão em bateladas de carvão mineral pulverizado gera emissões totais de CO, que são muito maiores do que as geradas na combustão de dispersões de carvão mineral ou pneu pulverizado em forno vertical, a velocidades semelhantes de carregamento.
- A combustão de pneu pulverizado em bateladas resultou em emissões de CO, PAH's e particulados que foram uma ordem de grandeza maiores que as para combustão em bateladas de carvão pulverizado, para semelhantes massas carregadas.
- Todas emissões monitoradas de CO para ambos os combustíveis, em regime de bateladas, se originaram a partir da chama gerada pelos voláteis.

Tal diferença nas emissões de PAH e, eventualmente, de particulados pode ser entendida examinando-se a combustão de pedaços de pneu. A combustão começa com o aquecimento rápido do combustível. À medida que a temperatura da superfície da partícula aumenta acontece a pirólise junto com reações de oxidação térmica. Quando estes pedaços estão sujeitos a temperaturas na gama de 350 - 600°C em um ambiente pobre em oxigênio, com o aumento da temperatura da superfície, acontece uma decomposição ou degradação do material. O produto da volatilização de pneus é composto de uma variedade de hidrocarbonetos, chamados produtos primários. Estes produtos sofrem reações secundárias então, como: rompimento térmico e catalítico de cadeias, re-polimerização,

ciclização de cadeias de álcalis, re-condensação, oxidação e redução. Uma chama de difusão forma-se ao redor da partícula de pneu onde um gradiente de pressão parcial de oxigênio se dá. Geralmente a pirólise começa a relativamente baixas temperaturas à medida que o combustível chega à frente de chama. O mais aceito mecanismo para formação de fuligem de combustíveis de alifáticos é pela formação de acetileno e poliacetilenos a uma velocidade relativamente lenta. Combustíveis aromáticos podem formar fuligem por um processo semelhante, mas também por uma rota direta que envolve condensação de anel ou reações de polimerização sobre estruturas aromáticas existentes <sup>[83]</sup>. O aumento da velocidade de pirólise com a temperatura e/ou com a quantia de voláteis no combustível conduz a uma tendência crescente para formação de PAH e fuligem. Partículas na ordem de 10-20 nm formam-se, floculam e então se fundem em agregados de fuligem. Um mecanismo simplificado da formação de fuligem, durante as reações secundárias, é apresentado através de WU et al. <sup>[84]</sup> e MASTRAL et al. <sup>[85]</sup>, ver Figura 11.

Segundo NDUBIZU e ZINN <sup>[86]</sup>, duas maneiras genéricas empregadas para reduzir a formação de fuligem em chamas de polímeros são: (1) redução da relação efetiva combustível-ar na chama pela redução da velocidade de volatilização do polímero e (2) influência (química e/ou física) em parâmetros importantes da formação de fuligem na fase gasosa. Também foi demonstrado <sup>[87]</sup>, que a formação de fuligem em chamas de difusão pode ser reduzida pela diminuição da temperatura de chama, já que isto reduz a velocidade de pirólise dos hidrocarbonetos da fase gasosa e, portanto diminui a velocidade de formação do precursor da fuligem. CHUNG e LAI <sup>[88]</sup> estudando a adição de aditivos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (cloretos) notaram uma diminuição na emissão de fuligem que seguia sua facilidade de ionização. Um dos mecanismos propostos para este comportamento sugere que estes metais quando ionizados pela chama modificam a carga das partículas recém formadas de fuligem, impedindo que estas se coalesçam, facilitando sua oxidação pós-chama.

---

\*  $\phi$  = fator de equivalência. O fator de equivalência é uma relação entre o

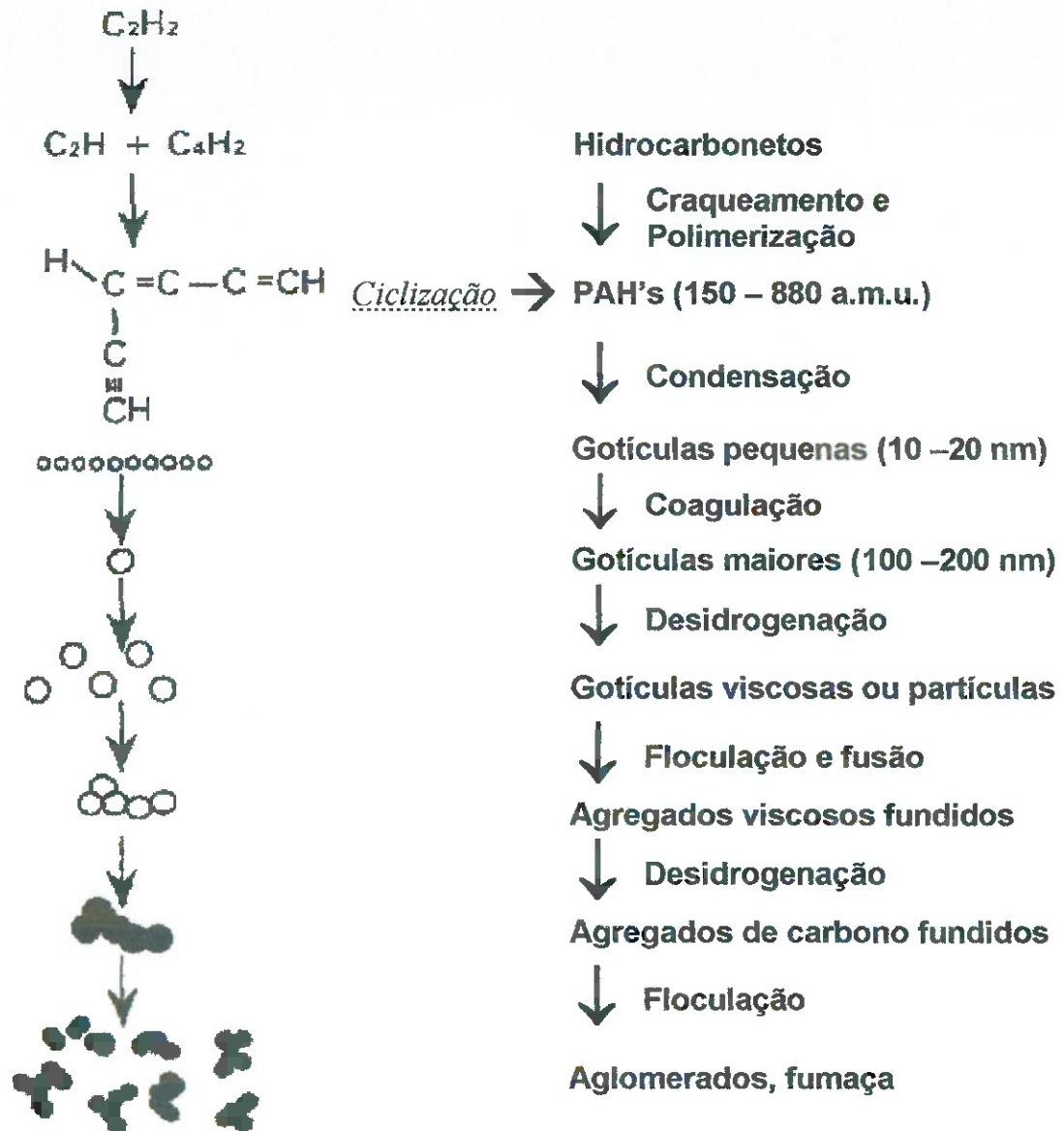


Figura 11 – Mecanismo simplificado de formação de partículas de carbono <sup>[84]</sup>.

Alguns PAH's, quer na fase gasosa ou condensados em partículas de fuligem, estão entre as emissões mais problemáticas do processo de combustão. Eles são considerados perigosos devido a possíveis interações biológicas em nucleotídeos, resultando em inibição de suas funções regulares <sup>[89]</sup>. O carbono responde por quase a metade da massa de

teor de oxigênio (ar) presente na combustão e o teor estequiométrico.

partículas ultrafinas na atmosfera e está presente em basicamente duas formas: carbono orgânico, que inclui centenas de combinações e carbono elementar <sup>[90]</sup>. Então, o desafio da combustão/pirólise de TDF é o desenvolvimento de uma técnica de combustão controlada que minimize as emissões de PAH e fuligem.

As emissões de NO<sub>x</sub> da combustão de pneus tem sido apresentadas na literatura como sendo mais baixas em pneu que em carvão, queimados sob condições idênticas. COURTEMANCHE & LEVENDIS encontraram emissões NO<sub>x</sub> quatro vezes inferiores que as de carvão <sup>[74]</sup>. Isto foi relacionado principalmente ao teor de nitrogênio dos combustíveis. Neste trabalho foi observado também que as emissões de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> foram proporcionais ao teor de enxofre e o teor de carbono de ambos os combustíveis.

Em outros estudos realizados neste laboratório, observou-se que pedaços maiores de pneus podem ser problemáticos por causa das quantias copiosas de material particulado e PAH que são libertados, se assemelhando-se a Figura 2 em uma pequena escala. A fuligem, uma vez formada, é difícil de queimar em condições de forno de pós-chama típicas.



## **PIRÓLISE**

Todo processo de combustão de combustíveis sólidos, tais como o pneu, são precedidos por um processo denominado: pirólise. O estudo da pirólise de pneus tem por objetivo não só a melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de combustão, mas pode ser visto como um processo independente de reciclagem, a partir do qual, outros produtos, que não energia, são gerados.

O processo de pirólise pode ser mais bem compreendido quando analisadas as reações que ocorrem durante o aquecimento de pneus. Estas reações estão de muitas formas relacionadas aos processos de degradação térmica que os polímeros sofrem.

### **Degradação Polimérica**

A pirólise é um processo de quebra das ligações químicas das cadeias orgânicas pelo calor, também é conhecido como destilação destrutiva.

O termo degradação polimérica é usado para denotar mudanças nas propriedades físicas devido a reações químicas envolvendo ruptura das cadeias poliméricas. Em polímeros lineares estas rupturas levam a uma redução do peso molecular, isto é, a diminuição do comprimento médio das cadeias. A degradação térmica refere-se ao caso em que o polímero, a elevadas temperaturas, começa a sofrer transformações químicas sem o envolvimento simultâneo de outro composto.

Macromoléculas orgânicas são estáveis apenas abaixo de certa temperatura limite, normalmente variando de 100 a 200°C. Os polímeros por serem formados a partir de macromoléculas orgânicas a temperaturas de cerca de 1.000°C se decompõem em fragmentos (radicais livres, íons livres, H<sub>2</sub>, CO) <sup>[91]</sup>.

Esta sensibilidade térmica deriva do fato que substâncias orgânicas são formadas por moléculas onde os átomos são ligados por ligações covalentes. A força destas ligações é limitada a valores de energia de dissociação das ligações da ordem de 150-400 kJ/mol, como pode ser visto na Tabela 14 <sup>[19]</sup>.

Embora a ruptura de cadeias não seja viável a temperatura ambiente e a algumas centenas de graus, deve-se considerar que em sistemas condensados a energia de vibração é rapidamente dissipada entre todas as moléculas e todas as ligações. Assim, uma certa fração de moléculas estará em um estado de vibração mais excitado que a média. Esta fração de moléculas mais excitadas aumenta com o aumento da temperatura, o que pode provocar, ocasionalmente, o rompimento de uma cadeia devido a energia atingir o nível de repulsão <sup>[19]</sup>.

**Tabela 14- Energia de dissociação unitária de ligações covalentes à 25°C <sup>[19]</sup>.**

Tipo da Ligação	Energia da Ligação (kJ/mol)
O-O	147
C-H	320-420
C-C	260-400
C-O	330

Usualmente a absorção deste quanta de energia que exceda a energia de dissociação só pode ocorrer em temperaturas da ordem de 400-600°C. A ruptura térmica de cadeias curtas ocorre nas temperaturas mais elevadas do intervalo. A temperaturas mais baixas (150-300°C), a ruptura das cadeias é menos freqüente, entretanto podem-se iniciar reações químicas (ex. oxidação) que não são expressivas a temperatura ambiente <sup>[91]</sup>.

### **Mecanismos de Degradação Térmica**

Os mecanismos das reações químicas que ocorrem durante a degradação podem ser relacionados com o tipo de composto envolvido na reação. Reações com radicais livres diferem de reações com íons livres e de reações envolvendo estados eletronicamente excitados como intermediárias. Entretanto, do ponto de vista do fenômeno envolvido, as diferenças cinéticas são mais importantes, podendo estas reações serem classificadas em reações de passo único e reações em cadeia <sup>[19,91]</sup>.

Nas reações de passo único, a velocidade de reação é diretamente proporcional ao tempo necessário para o início da reação. Exemplos típicos podem ser vistos na Tabela 15. Há reações fotoquímicas onde uma cadeia é

rompida pela absorção de fótons, como no caso do polifenilvinilcetona. Um outro exemplo é o ataque enzimático, como a reação da amilase com o amido. Quando uma molécula de amilase interage com uma amilose do amido, uma ligação de glicosídeo é quebrada por ataque <sup>[91]</sup>.

A principal característica das reações em cadeia é a autopropagação do processo, uma vez iniciada. Em outras palavras, as reações iniciais geram produtos que por si mesmos são capazes de reagir com moléculas intactas. Sob condições normais a velocidade de reação é acelerada, isto é, a conversão aumenta exponencialmente com o tempo de reação. A importância das reações em cadeia está relacionada à extensão das cadeias poliméricas, isto é, o número de passos de propagação, iniciados por uma única reação, é frequentemente alto. Isto implica na multiplicação do processo deletério como por exemplo em degradações oxidativas <sup>[19,91]</sup>.

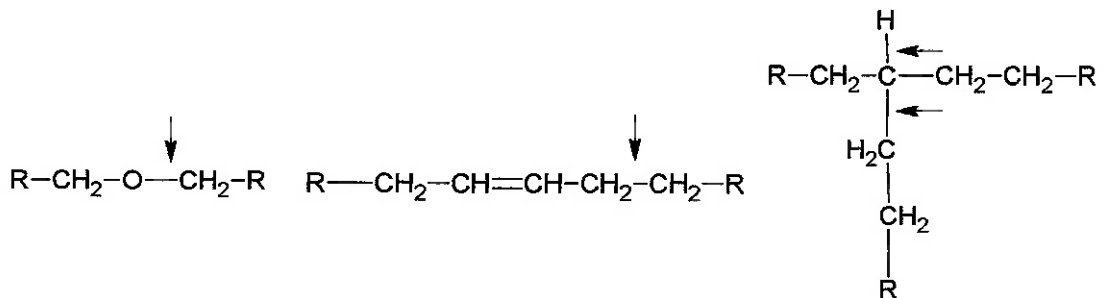
Portanto, como a velocidade de conversão é normalmente a maior preocupação, reações de passo único são menos importantes que reações em cadeia.

**Tabela 15 – Exemplos típicos de reações de passo único e reações em cadeia durante a degradação de polímeros <sup>[91]</sup>.**

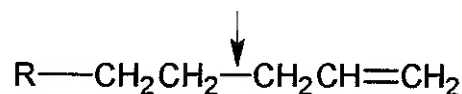
Tipo de Reação	Processo	Início
Reações de passo único	Reação Norrish Tipo II em polifenilvinilcetona	Fotoquímico
	Solvólise de ligações ésteres	Químico
	Ataque enzimático a ligações peptídicas e glucosídicas	Biológico
Reações em cadeia	Autoxidação	Térmico Fotoquímico Mecânico Químico
	Despolimerização de olefinas	Térmico “puro” a altas temperaturas, também fotoquímico, mecânico, etc.
	Eliminação de HCl de PVC	Térmico

Com relação ao mecanismo de degradação térmica a questão mais importante se refere ao início do processo, pouco importando se estas reações são seguidas por reações de passo único ou em cadeia. A quebra de ligações químicas pela influência da temperatura é inespecífica quando comparado, por exemplo, com a ruptura fotolítica <sup>[91]</sup>.

Com o aumento da temperatura a probabilidade de quebra de todas as ligações aumenta. A energia de dissociação, entretanto, difere apreciavelmente dos valores mostrados na Tabela 16. Muitos polímeros apresentam as chamadas ligações "fracas" que tem uma maior probabilidade de ruptura que as chamadas ligações "fortes". Em polímeros lineares compostos por repetições de unidades idênticas com ligações igualmente fortes, a quebra de ligações deve seguir um modelo estatístico de distribuição ao longo da cadeia em todas as macromoléculas do sistema. Normalmente, a composição dos polímeros comerciais nunca segue inteiramente a fórmula molecular. O polietileno, por exemplo, pode conter alguns grupos com a seguinte estrutura, onde as setas designam os locais de preferenciais de ruptura <sup>[91]</sup>:



Algumas ligações apresentam a tendência ao "enfraquecimento" com o aumento da temperatura, e geralmente estão localizadas nas extremidades das macromoléculas. Um exemplo típico são os grupos insaturados terminais em polímeros vinílicos formados durante a terminação por desproporcionalização na polimerização radical <sup>[91]</sup>.



Além dos processos unimoleculares, o processo pode ser iniciado devido a reações bimoleculares caso o plástico seja formado por duas ou mais substâncias. A altas temperaturas reações do tipo:  $A + B \rightarrow C$  (ou  $D + E$ ), podem se tornar possíveis, o produto C (ou D e E) pode ser muito instável, isto é, decompõe rapidamente em relação à velocidade da reação  $A + B$ . Os vários modos de início do processo de degradação térmica em polímeros lineares são mostrados na Tabela 17 [91].

Tabela 16 – Valores de energias de dissociação de algumas ligações:  $E_D$  (a temperatura de 25°C) <sup>[19,91]</sup>

Ligação	$E_D$ (kJ/mol)	Composto de referência
C=O	729	Cetonas
C-O	331	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
C≡C	838	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
C=C	524	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
C-C	406	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{F} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
C-C	373	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
C-C	335	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C-H	507	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
C-H	432	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$
C-H	411-427	Alifáticos Primários
C-H	394	Alifáticos Secundários
C-H	373	Alifáticos Terciários
C-H	325	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$

Tabela 17 – Modos de início do processo de degradação térmica de polímeros <sup>[91]</sup>.

Tipo da Reação	Modo
Unimolecular	Ruptura aleatória da cadeia principal e
	Ruptura aleatória de grupos
	Ruptura de ligações “fracas” da cadeia principal e dos grupos
Bimolecular	Ruptura das ligações enfraquecidas nas terminações das cadeias.
	Geração de grupos ou compostos enfraquecidos.
	$A + B \rightarrow C; C \rightarrow R_1^* + R_2^*$

Em princípio, uma situação similar é encontrada em polímeros termo-rígidos. Entretanto devido a uma estrutura radicular mais ou menos densa nestes polímeros a localização das ligações rompidas é relativamente sem importância. Assim, a diferenciação entre os processos aleatórios e não aleatórios se torna insignificante. Além do mais, o processo de despolimerização não ocorre em termo-rígidos <sup>[91]</sup>.

### **Pirólise de pneus**

A utilização de combustíveis sólidos é muitas vezes dificultada pelo seu baixo teor de material orgânico. O processo de pirólise pode ser considerado como um processo de degradação controlada, com o objetivo de produzir combustíveis mais valorizados ou insumos para outros processos. Para tanto, a pirólise pode ser basicamente de quatro tipos inerte, oxidante, redutora ou a vácuo <sup>[92-95]</sup>.

No processo inerte a atmosfera do reator formada por gases que não participam das reações de pirólise como, por exemplo, o argônio. No processo oxidante, oxigênio ou vapor é injetado e a combustão de uma parte do material ocorre sob condições sub-estequiométricas. No processo redutor, o hidrogênio é introduzido a fim de se obter uma atmosfera redutora e hidrogenar o material. Isto resulta na produção de gás sulfídrico e conseqüente diminuição do teor de enxofre dos subprodutos obtidos, esta técnica compõe a maior parte dos processos de pirólise <sup>[32]</sup>.

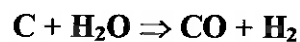
O processo a vácuo permite a obtenção de maiores quantidades de óleo. O vácuo minimiza as reações secundárias como o rompimento das cadeias devido à temperatura, a repolimerização e reações de condensação, colisão gasosa, reações de rompimento catalítico e redução e oxidação. No caso de resfriamento das fases vaporizadas há um aumento na produção de líquidos orgânicos, como os óleos, em detrimento da produção de gás e resíduos sólido, isto permite a obtenção de produtos finais com características físico-químicas específicas <sup>[96]</sup>.

A pirólise tem sido usada para o tratamento de pneus a alguns de seus subprodutos como: carvão, gás, óleo e aço. A quantidade produzida de cada subproduto é tipicamente de 33–38% de sólidos 38–55% de óleos e

10–30% de gases e é função do processo utilizado como: temperatura e velocidade de aquecimento usadas. Em uma análise sucinta, tem-se [32,36,97].

#### Análise dos gases

Os gases produzidos na pirólise de pneus são principalmente hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano e butadieno, com uma menor concentração de propano, propeno, butano e outros hidrocarbonetos gasosos, ainda podem ser detectada a presença de gases nitrogenados (se ar for usado). Há um aumento na emissão total de gases com o aumento da temperatura do processo e da velocidade de aquecimento em detrimento da quantidade de óleo produzida. Processos conduzidos na presença de vapor d'água aumentam a produção de hidrogênio e de monóxido de carbono devido à reação [32,36,97].



Neste processo é maior a quantidade de gás produzida, porém este apresenta um poder de combustão menor que o obtido com a introdução de hidrogênio, que apresenta um alto poder de combustão, às vezes, duas vezes o poder de combustão do gás natural. Normalmente parte do gás obtido nestes processos é utilizado no aquecimento do reator [32,36,97]. A Tabela 18 apresenta a composição dos gases da pirólise..

*Tabela 18 – Composição dos gases obtidos na pirólise de pneus [92].*

	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>HS</b>	<b>Etileno</b>
<b>%vol</b>	9,9	3,2	24,2	18,6	7,6	2,2
	<b>Etano</b>	<b>Propileno</b>	<b>Propano</b>	<b>C5</b>	<b>Butano-1</b>	<b>n-Butano</b>
<b>%vol</b>	16,1	4,9	4,2	0	7,5	0,1
	<b>Cis-Butano-2</b>	<b>Trans-Butano-2</b>	<b>Iso-Butano</b>	<b>Densidade</b>	<b>PCI</b>	
<b>%vol</b>	0,3	0,4	0,6	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	<b>kcal/m<sup>3</sup></b>	
				1,351	9987	

#### Análise dos óleos

Os óleos produzidos apresentam baixos teores de enxofre. O peso molecular de amostras obtidas sob atmosferas de nitrogênio foi superior a 1600 e uma média na faixa de 300–400. O peso molecular médio aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da velocidade de aquecimento, porém a produção de óleo diminui com o aumento da temperatura. Os óleos apresentam grupos alcanos, alcenos, cetonas e

aldeídos bem como de aromáticos e poli-aromáticos, e são considerados uma potencial fonte de energia e de matéria-prima para a indústria química [32,36,97]. BENALLAL et al. [98] analisaram o óleo produzido pela pirólise de pneus e encontraram um teor de nafta leve (i.b.p. 160°C), rica em aromáticos e olefinas, da ordem de 20%.

#### Análise do resíduo sólido

Este resíduo pode se tornar um produto competitivo comercialmente se apresentar características similares aos carvões comerciais. A obtenção deste subproduto aumenta com a diminuição da temperatura de pirólise e a diminuição da velocidade de aquecimento. A área superficial do carvão obtido, principal característica dos carvões comerciais, apresenta uma tendência oposta devido à retenção de voláteis a baixas temperaturas. Entretanto, a produção de carvão é mais dependente do processo que da temperatura. Normalmente este subproduto apresenta uma área superficial entre 30–90 m<sup>2</sup>/g. Este valor é bem inferior ao do carvão ativado comercial (superior a 400 m<sup>2</sup>/g), portanto um processo de ativação é necessário. O processo de ativação normalmente segue a pirólise realizada em meio inerte, porém é possível realizar-se ambos os processos em um único estágio, realizando-se a pirólise em ambiente ligeiramente oxidante, pela utilização de vapor d'água e/ou dióxido de carbono [32,36,97].

A cinética de formação dos produtos da pirólise do carvão mineral foram satisfatoriamente modeladas usando-se um conjunto de reações paralelas e independentes de primeira ordem. Como os produtos voláteis da pirólise de pneus é dominada apenas por um número reduzido de componentes, por exemplo: piche, da mesma forma pode-se modelar a pirólise de pneus dividindo-se a evolução dos voláteis em poucas frações, representadas, cada qual, por uma reação de primeira ordem [36].

Estas reações podem ser representadas por [36,99]:

Pneu  $\Rightarrow$  Volátil<sub>*i*</sub>,  $i = 1, 2 \dots n$

Assumindo-se primeira ordem:

$$dV_i/dt = k_i(V_i^* - V_i) \quad (2)$$

e velocidade de reação constante:



$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad (3)$$

Onde,  $V_i$  é a quantidade acumulada de voláteis provenientes da reação  $i$  no tempo  $t$ ;  $V_i^*$  é a quantidade total de voláteis produzidos pela reação  $i$  (isto é,  $t = \infty$ );  $T$  é a temperatura absoluta;  $R$  é a constante dos gases;  $A_i$  é o fator pré-exponencial e  $E_i$  é a energia de ativação da reação  $i$ . Conduzindo-se o processo de pirólise a uma velocidade de aquecimento constante a equação (2) pode ser escrita como:

$$dV_i/dT = k_i(V_i^* - V_i)H \quad (4)$$

Onde  $H$  é a velocidade de aquecimento.

Integrando-se a equação (4), temos:

$$\int_0^{V_i} \frac{dV_i}{(V_i^* - V_i)} = \int_0^T (A_i / H) \exp(-E_i / RT) dT \quad (5)$$

A temperatura na qual a evolução de voláteis alcança o máximo ( $T_{m\acute{a}x}$ ), a derivada no tempo da reação deve ser igual a zero, isto é:

$$d^2V_i/dt^2 = k_i(-dV_i/dt) + (V_i^* - V_i)(dk_i/dt) = 0, \quad p/ T = T_{m\acute{a}x} \quad (6)$$

ou,

$$d^2V_i/dT^2 = (k_i/H)(-dV_i/dT) + [(V_i^* - V_i)/H](dk_i/dT) = 0, \quad p/ T = T_{m\acute{a}x} \quad (7)$$

Tomando a derivada na temperatura da equação (3):

$$dk_i/dT = A_i(E_i/RT^2)\exp(-E_i/RT) \quad (8)$$

Substituindo as equações (4) e (8) em (7) temos:

$$\text{Ln}[H(T_{m\acute{a}x})^2] = \text{Ln}(A_i R / E_i) - E_i / RT_{m\acute{a}x} \quad (9)$$

De acordo com a equação (9) é possível a determinação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem  $E_i$  e  $A_i$  pela interseção com o eixo das ordenadas e pela inclinação da reta formada por  $\text{Ln}[H(T_{m\acute{a}x})^2]$  versus  $1/T_{m\acute{a}x}$  a várias velocidades de aquecimento [36].

Experimentos realizados admitindo-se apenas uma única reação de primeira ordem obtiveram valores de energia de ativação entre 30 e 38 kcal/mol. Enquanto experimentos, mais recentes, admitindo três reações paralelas e independentes de primeira ordem, semelhantemente ao modelo adotado para a conversão secundária do piche de carvão mineral, obtiveram energias de ativação entre 30 e 60 kcal/mol [36,99].

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Caracterização das Amostras de Pneus Descartados

Foram utilizadas neste estudo amostras de pneus descartados para a utilização automotiva. Os pneus utilizados foram do modelo P600 da Pirelli que foram doados para a execução destes ensaios. Estes pneus são amplamente utilizados nos modelos de carros nacionais e representam uma parte significativa do mercado.

### Amostras para Combustão e Pirólise

Pedaços de pneus com dimensões aproximadas de 1 cm<sup>3</sup> foram obtidos a partir da moagem de pneus. Estas amostras incluíram as fibras têxteis, tais como as lonas de nylon, ver Figura 12. Foram retirados os materiais metálicos presentes. Algumas de suas propriedades físicas e químicas são mostradas na Tabela 19. O poder calorífico foi determinado usando-se um calorímetro (Parr 1261). Todas as medidas de superfície específica foram realizadas pela técnica de BET (Micromeritics – Gemini). A análise elementar deste material resultou na frações mássicas apresentadas na Tabela 20. A análise elementar foi realizada em um cromatógrafo gasoso (Perkin-Elmer 2400). A fração queimada foi calculada pelo balanço de massa entre a composição do pneu e do resíduo (coque) produzido, segundo a equação:

$$E_{FQ} = \frac{E_{pneu} - (C \cdot E_{coque})}{V} \quad (10)$$

Onde :  $E_{FQ}$  = é o teor do elemento de interesse na fração queimada, %;

$E_{pneu}$  = é o teor do elemento de interesse no pneu, %;

$E_{coque}$  = é o teor do elemento de interesse no resíduo, %;

$C$  = é a porcentagem de resíduo formada, %;

$V$  = é a porcentagem de voláteis formados, %;



Figura 12 – Fotografia dos pedaços de pneu descartados utilizados nos ensaios de combustão e pirólise.

Tabela 19 – Algumas propriedades físicas e químicas dos pedaços de pneus usados utilizados.

Carbono Fixo	Voláteis	Cinzas	Densidade Aparente	Poder Calorífico	Área Específica do Resíduo
24,9 %	69,7 %	4,0 %	0,4 g/cm <sup>3</sup>	39 MJ/kg	74 m <sup>2</sup> /g

Tabela 20 – Composição elementar dos pneus (%massa).

Elemento	Pedaços	Fração Queimada*	Resíduo (Coque)
Carbono	85,8	87,4	82,2
Hidrogênio	7,3	10,2	<0,5
Enxofre	2,3	2,4	2,2
Nitrogênio**	0,3	0,0	1,0
Oxigênio**	3,0	0,0	9,9
Outros	1,3	0,0	4,2

\* calculado

\*\*Analisado anteriormente por LEVENDIS e colaboradores [72]

### Caracterização dos Processos de Pirólise e Combustão

#### Análise Térmica

A análise térmica é definida como "uma série de técnicas que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, quando essa é submetida a um ciclo térmico"<sup>[100]</sup>.

As amostras foram analisadas por três diferentes técnicas de análise

térmica: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

A análise termogravimétrica consiste basicamente em se aplicar um ciclo térmico a um material a ser estudado e avaliar as variações de massa ao longo deste ciclo térmico. A análise térmica diferencial consiste semelhantemente em se aplicar um ciclo térmico ao material estudado e a uma referência, composta de um material termicamente inerte ao ciclo térmico aplicado, e avaliar-se a diferença de temperatura entre ambos ao longo do ciclo. A calorimetria diferencial exploratória difere da DTA pela avaliação não da diferença de temperatura, mas da quantidade de energia trocada entre a amostra e o forno em relação à referência.

Nos ensaios realizados os pneus foram picados, manualmente, até obter-se partículas de diâmetro médio inferior a 1 mm. Somente a parte interna da carcaça, livre de arames de aço foi utilizada nas análises térmicas. A utilização de amostras sem a presença de metais se justifica pela não participação deste componente nas reações de pirólise e combustão.

Utilizou-se um sistema de análise térmica (STA-409C, NETZSCH), onde foram realizadas as análises de DTA e TG, acoplado a um sistema de gases (Mass Flow Controllers) que permitiu controlar a atmosfera do forno.

Nas análises térmicas, foram utilizadas amostras de aproximadamente 80 mg. Estas amostras foram aquecidas até a temperatura de 1000°C. O comportamento das amostras foi analisado sob as seguintes atmosferas: gás argônio, nitrogênio e uma mistura de nitrogênio (80%) e oxigênio (20%) que se chamou de "ar sintético". Para cada tipo de atmosfera foram realizados ensaios onde se variou a velocidade de aquecimento, de 1 a 50 °C/min. Esta série de ensaios teve por objetivo determinar a influência da atmosfera nas reações de pirólise e o comportamento das amostras em cada uma destas situações.

Em uma outra série de ensaios, foi variado o teor de oxigênio de uma mistura N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Foram utilizadas composições contendo 0, 2, 5, 10, 20 e 100% de oxigênio. Nestas amostras, apenas a velocidade de aquecimento de 10 °C/min foi utilizada, com o objetivo de determinar a influência da

combustão sobre as amostras.

Para avaliar as possíveis perdas de massa e possíveis reações, ocorrendo durante o pré-tratamento das amostras de pneu utilizadas para a separação manual, foram realizados alguns ensaios de termogravimetria (TG) a baixa temperatura. Os ensaios foram realizados no mesmo equipamento (STA 409C da NESZTCH). Estes ensaios de TG foram realizados sob as seguintes condições: Temperatura Inicial: Ambiente; Temperatura Final: de 70 a 160°C; Velocidade de aquecimento: 30°C/min até a temperatura do ensaio (antes do trecho isotérmico); Tempo de ensaio: 24h (isotérmico); Atmosfera: Ar Sintético (80% N<sub>2</sub> + 20% O<sub>2</sub>).

Um ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizado com o intuito de se determinar a temperatura onde ocorre a transição vítrea e o ponto onde passa a haver a degradação do polímero. Os ensaios foram realizados no seguinte equipamento: DSC-50 da Shimadzu.

Para o ensaio de DSC as condições foram as seguintes: Temperatura Inicial: -100°C; Temperatura Final: 150°C; Velocidade de aquecimento: 40°C/min; Atmosfera: Hélio.

As curvas DTA (Análise Térmica Diferencial), TGA (Análise Termogravimétrica) e DTG (Análise Termogravimétrica Diferencial) obtidas foram interpretadas com os softwares fornecido com os equipamentos.

### **Ensaio de Combustão e Pirólise**

Os ensaios de combustão e pirólise foram realizados no Combustion Laboratory do Dept. of Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering do Snell Engineering Center da Northeastern University em Boston, MA – USA, sob responsabilidade do *Professor Yiannis Angelo Levendis*.

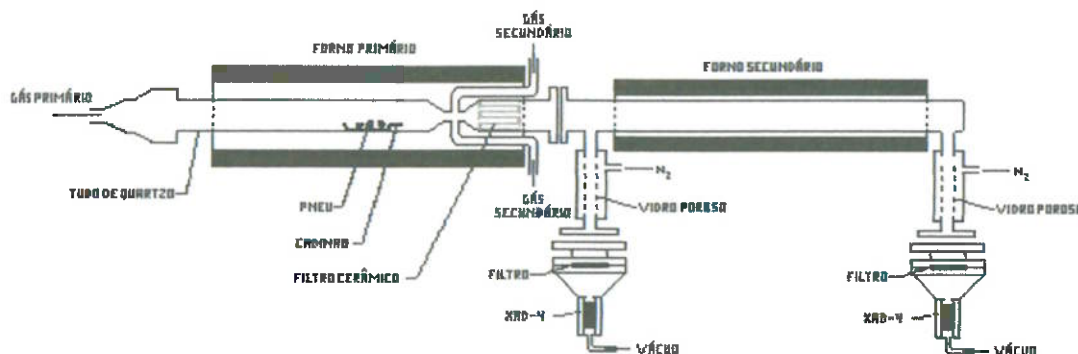
Todos os ensaios de combustão e pirólise foram realizados em bateladas e leito fixo. Foram utilizadas amostras consistindo de três pedaços totalizando uma massa de 0,8 ± 0,01 g, colocados em cadinhos de porcelana em formato de barquinhas.

As barquinhas contendo os pedaços de pneu foram inseridas em um tubo de quartzo presente no primeiro forno, com 4 cm de diâmetro e 87 cm de comprimento. Este tubo foi disposto ao longo da linha de centro de um

forno elétrico horizontal (1 kW máx.), ver Figura 13. Para inserir as amostras rapidamente no forno as barquinhas foram colocadas sobre a superfície interna de um meio tubo (um cilindro de quartzo encaixado longitudinalmente ao longo da linha de centro do forno), que por sua vez as posicionava na região de maior estabilidade térmica do forno. No outro lado do tubo foi montada a entrada de gases para o forno. Ao início de cada experimento o este conjunto de tubos era aberto e o meio tubo com a amostra posicionada em sua extremidade era rapidamente inserido no forno.

Para se criar às condições de atmosfera internas do tubo que propiciassem a combustão, a pirólise ou um processo combinado foram reguladas estas entradas de gás. Nos experimentos de combustão e pirólise o fluxo principal de gás foi mantido em 4 L/min de ar e nitrogênio, respectivamente, com um tempo de residência dos gases entre o local da amostra e o Venturi de uma fração de segundo.

O primeiro forno foi conectado a um segundo forno elétrico horizontal (*afterburner*). As dimensões do tubo montado ao longo da linha de centro do segundo forno foram de 2 cm de diâmetro e 38 cm de comprimento. Os efluentes do primeiro forno passaram através de um Venturi (8 mm de diâmetro) onde foram misturados por quatro jatos perpendiculares radialmente posicionados a um fluxo de gás pré-aquecido. A mistura dos gases dos jatos com o efluente gasoso da combustão ou da pirólise ocorre no Venturi. Esta mistura é então amostrada ao final do forno primário e subsequente conduziu ao afterburner.



**Figura 13 – Esquema do aparato experimental utilizados nos ensaios de combustão e pirólise do Combustion Laboratory da Northeastern University, sob responsabilidade do Professor Yiannis Angelo Levendis.**

A temperatura das paredes externas do tubo de quartzo variou entre 500 - 1000°C, enquanto a temperatura do forno secundário foi mantida constante a 1000°C, em todos estes experimentos. Observou-se uma redução a 200 - 250°C da temperatura na seção entre os fornos. A vazão de gás adicional suprida no Venturi, pelos quatro jatos, nos experimentos de combustão e pirólise foi de 2 L/min de ar e nitrogênio, respectivamente. O número de Reynolds calculado no Venturi foi de 425. O tempo de residência dos gases no segundo forno foi calculado como sendo de 0,6 a 0,8 s, de acordo com a temperatura interna, e o número de Reynolds como de 75 a 85.

No processo misto na entrada de gás primária foi introduzido um fluxo de 4,8 L/min de nitrogênio e 1,2 L/min de oxigênio pelos quatro jatos no Venturi. Com isso pode-se obter uma situação onde a mistura no Venturi apresentou um teor de oxigênio semelhante a do ar.

Os experimentos de combustão foram repetidos em uma nova série de experimentos onde parte do material particulado gerado no primeiro forno foi impedida de atingir o segundo forno por um filtro cerâmico. Foi utilizado um filtro de carboneto de silício (SiC) com uma estrutura de colméia, apresentando um fluxo de gases através das paredes internas, usado para filtrar fuligem de motores a diesel. Este filtro, com cerca de 8 cm, foi introduzido no tubo de quartzo logo após o Venturi na parte interna do primeiro forno.

Para estimar a penetração do fluxo adicional de gás dos jatos no Venturi e avaliar a mistura do efluente gasoso do forno primário, o método apresentado por LEFEBVRE <sup>[101]</sup> foi usado. Desta forma, a penetração máxima ( $Y_{max}$ ) de múltiplos jatos perpendiculares em um duto tubular (neste caso o Venturi) é dado por:

$$Y_{max} = 1.25d_j \sqrt{J \left( \frac{\dot{m}_g}{\dot{m}_g + \dot{m}_j} \right)} \quad (11)$$

onde:

$d_j$ : é o diâmetro do jato;

$\dot{m}$ : é a fluxo mássico de gás no duto circular (g) e do gás nos

jetos ao redor (j);

$J$ : é o momento do fluxo, dado por:

$$J = \frac{\rho_j U_j^2}{\rho_g U_g^2} \quad (12)$$

onde:

$\rho$ : é a densidade dos gases;

$U$ : é a velocidade dos gases.

Os cálculos usando as temperaturas medidas na linha de centro do Venturi e os o fluxo dos jatos mostraram que os quatro jatos radialmente dispostos penetraram o efluente até sua linha de centro para todas as condições de experimentos utilizadas. Esta é uma indicação de boa mistura entre estes gases no Venturi.

A amostragem dos efluentes foi conduzida simultaneamente à saída de ambos os fornos. Nos experimentos de combustão a duração típica da chama de difusão luminosa sobre a barquinha foi da ordem de 1 a 2 minutos. As chamas de difusão formadas sobre as amostras de pneu se mostraram notavelmente estáveis ao longo de cada experimento.

### **Caracterização e Monitoramento das Emissões**

As emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), como também de material particulado (principalmente fuligem e, possivelmente, traços de minerais) da combustão/pirólise das amostras de pneu foram monitorados às saídas dos dois fornos. Os PAH's e o material particulado foram amostrados pela passagem dos efluentes por um sistema da Graseby composto por um filtro de papel e por um recipiente cilíndrico contendo uma resina adsorvente (XAD-4). Estes amostradores foram colocadas adjacente aos fornos para minimizar perdas. Antes de cada fase de amostragem, o efluente dos fornos foi misturado com um fluxo de 2 L/min de nitrogênio a fim de esfriar e inertizar o efluente, isto é, extinguir as reações químicas. Esta diluição pelo fluxo de nitrogênio se dá através de dois tubos concêntricos, onde o tubo interno foi perfurado permitindo a mistura do nitrogênio com o efluente do forno. As emissões de particulados foram retidas na porção superior do sistema em um papel de filtro de celulose de 11 cm diâmetro da



Fisher Scientific com uma retenção de partícula nominal de 1–5 $\mu$ m. As emissões gasosas de hidrocarbonetos aromáticos foram adsorvidas na coluna de resina de XAD-4 da Supelco. O comprimento desta coluna de XAD-4 foi de mais que duas vezes seu diâmetro a fim de aumentar adsorção.

Após cada amostrador os efluentes atravessaram um condensador (banho de gelo) e um dissecador (sílica gel) ligeiramente aquecido onde a umidade foi retida. Logo após, seguiu-se o monitoramento dos gases: O<sub>2</sub>, por um analisador paramagnético da Beckman; CO e CO<sub>2</sub> por analisadores infravermelhos Horiba. O efluente do primeiro forno teve ainda analisados: NO<sub>x</sub>, monitorado através de um equipamento de quimioluminescência Beckman 951A NO/NO<sub>x</sub> Analyzer e SO<sub>2</sub>, usando-se um Rosemount Analytical 590 UV Analyzer. O sinal destes analisadores foi gravado ao longo de todo o ensaio usando-se uma placa de aquisição de dados (*Data Translation* DT-322) conectada a um microcomputador. Foi utilizado o sistema de aquisição integrado (DT VPI) para apoiar aquisição de dados de dentro um ambiente de programação visual (Hewlett-Packard HP VEE) formando automaticamente arquivos do *Microsoft Excel* correspondendo aos diferentes experimentos.

Foram registrados os sinais dos analisadores ao longo dos experimentos que subseqüentemente foram convertidos a pressões parciais e a massa emitida (mg/g de amostra queimada/pirolizada).

#### Extração e Concentração das Emissões de PAH's

Os processos de extração, concentração e análise dos teores de PAH's coletados nos filtros e resinas foram realizados nos laboratórios do Development and Engineering do United States Army Natick Research Center em Natick, MA – USA, sob responsabilidade do Dr. Joel B. Carlson com a colaboração do Químico Eric Wisnaskas.

Após cada experimento, os filtros e resinas foram retirados dos amostradores e colocados em recipientes de vidro com tampas de Teflon, e armazenados a 4°C. Antes da extração com cloreto de metileno, 25  $\mu$ L de um padrão composto de 50 $\mu$ g de naftaleno-d8, 50 $\mu$ g de acenaftaleno-d10,

50µg de antraceno-d10, 50µg de criseno-d12 e 50µg de perileno-d12 foi aplicado a cada um dos recipientes que contêm as amostras. A resina XAD-4 e os filtros celulósicos, usados para reter as emissões de PAH, foram previamente secados às 50°C. Para assegurar a pureza da resina de XAD-4 e dos filtros celulósicos, foi realizada a previa análise destes. Foram ainda executados ensaios “em branco” de combustão/pirólise nos quais o forno foi operado na presença do XAD-4 e do filtro, mas sem presença de combustível (pneu). Todos os ensaios realizados foram ao menos duplicados para assegurar a reprodutibilidade da técnica.

Para reduzir a quantia de cloreto de metileno no processo de extração, um extrator acelerado de solvente (Dionex ASE 200) foi usado em lugar do método de extração tradicional (soxhlet) como demonstrado por LEVENDIS e colaboradores <sup>[13,15,102,103]</sup>. Esta revisão do método de extração necessitou a avaliação de garantia de qualidade do sistema de extração solvente automatizado para assegurar a adequação de extração, eficiência e reprodutibilidade do método proposto. O Dionex ASE 200 foi usado para extrair as combinações orgânicas tanto da resina XAD-4 como dos papeis de filtro celulósicos. As resinas XAD-4 foram transferidas a células de extração de 33 mL enquanto os papeis de filtro foram transferidos a células de extração de 11 mL. As células de extração foram aquecidas até a estabilização à 40°C durante um minuto, segundo a norma ASE 200. As células de extração foram então cheias com cloreto de metileno, equilibradas à 40°C e subsequentelemente pressurizadas a 34 atm (500 psi) por um período de 15 minutos. Após este tempo de 15 min, as células foram lavadas com 80% do volume da célula com cloreto de metileno puro e, finalmente, purgadas durante 90 segundos com nitrogênio. Os extratos de cloreto de metileno foram coletados em recipientes separados para concentração. Dois ciclos de extração foram usados por célula. O tempo de extração total para o processo de dois ciclos foi aproximadamente 25 minutos e aproximadamente 45mL de cloreto de metileno foi usado para as resinas de XAD-4 enquanto aproximadamente 20mL foi usado para a extração dos papeis de filtro. Foram lavados os recipientes originais que armazenaram as resinas e os filtros duas vezes com 1mL de cloreto de metileno e acrescentados aos

frascos que continham os extratos de cloreto de metileno. Não mais que 30mL de resina de XAD-4 poderiam ser colocados dentro de uma célula de extração de 33mL devido à expansão desta resina quando em cloreto de metileno. As células foram completamente limpas e inspecionadas para assegurar que partículas de resina não fossem retidas entre o corpo de célula de aço inoxidável e os selos nos tampas da célula. As amostras foram concentradas sob vácuo para um volume final de 10mL para análise através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

#### Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS)

O sistema de GC-MS utilizado é composto de um cromatógrafo (Hewlett-Packard Modelo 5890 GC) equipado com um detector seletivo de massa (HP Modelo 5971). O GC foi equipado com um auto amostrador e uma bandeja. O GC é composto de uma coluna HP Ultra-2, 5% fenil-metil-silicone com um comprimento de 25 m, um diâmetro interior de 0,2 mm e espessura do filme de 0,33  $\mu\text{m}$ . A pressão na cabeça da coluna é de 480 mbar, com um fluxo de 0,7 ml/min e um fluxo linear de metano de 32 cm/s a 100°C. O fluxo secundário de 2,0 ml/min a uma razão de 2,7:1. O instrumento foi ajustado conforme critérios da EPA para a análise de semivoláteis antes da análise de GC-MS de cada conjunto de amostras.

Em acordo com o método da EPA, o sistema de GC-MS foi operado em modo de varredura completa e não em modo de monitoração iônica, isto para, assegurar a identificação e quantificação dos compostos identificados. O uso do modo de varredura completo não modifica o método significativamente exceto por elevar o limite inferior de detecção em aproximadamente 1 $\mu\text{g}$  de composto por grama de combustível queimado. Com isso os componentes analisados que apresentaram valores abaixo de 1 $\mu\text{g/g}$  de pneu queimado/pirolizado são considerados como tecnicamente não-detetados.

Cada um dos compostos designados como também os demais identificados são quantificados usando um padrão apropriado, que neste caso, trata-se de uma solução que contém 50  $\mu\text{g}$  cada dos 5 compostos já mencionados diluídos em 25 $\mu\text{L}$  e analisados como um ensaio "em branco"

do instrumento, provendo, também, uma indicação de eficiência de extração para cada um dos padrões. Amostras com eficiência de extração de menos que 50% para quaisquer dos padrões foram repetidas. Para avaliar a reprodutibilidade da análise de PAH, três análises foram executadas e foram tomadas as médias. As principais fontes de erros experimentais são o resultado de uma combinação entre a amostragem, extração, concentração e das técnicas de análise. O procedimento experimental foi mantido consistente em todas as avaliações para assegurar a validade de tendências relativas.

#### Recuperação do Material Extraído

A recuperação do material extraído foi bem superior a 50% para os padrões em todas amostras analisadas. O National Functional Guidelines recomenda uma recuperação superior a 50% para os padrões. A diferença porcentual entre relação de divergência do padrão para a média de recuperação calculada foi muito baixa demonstrando a reprodutibilidade desta técnica de extração para a análise de resinas XAD-4 e de filtros celulósicos. A eficiência de recuperação e reprodutibilidade da técnica de extração solvente automatizada descrita torna a mesma uma substituta satisfatória para a técnica convencional (Soxhlet) baseada em garantia de qualidade e avaliações de controle de qualidade. A aplicação desta técnica teria que ser modificada substancialmente para a extração de amostras nas quais matrizes complexas estão presentes.

As mais baixas eficiências de recuperação foram obtidas para o mais volátil dos padrões e provavelmente resultado da concentração a vácuo das amostras de 50mL a 10mL.

#### Caracterização dos Produtos da Pirólise e da Combustão

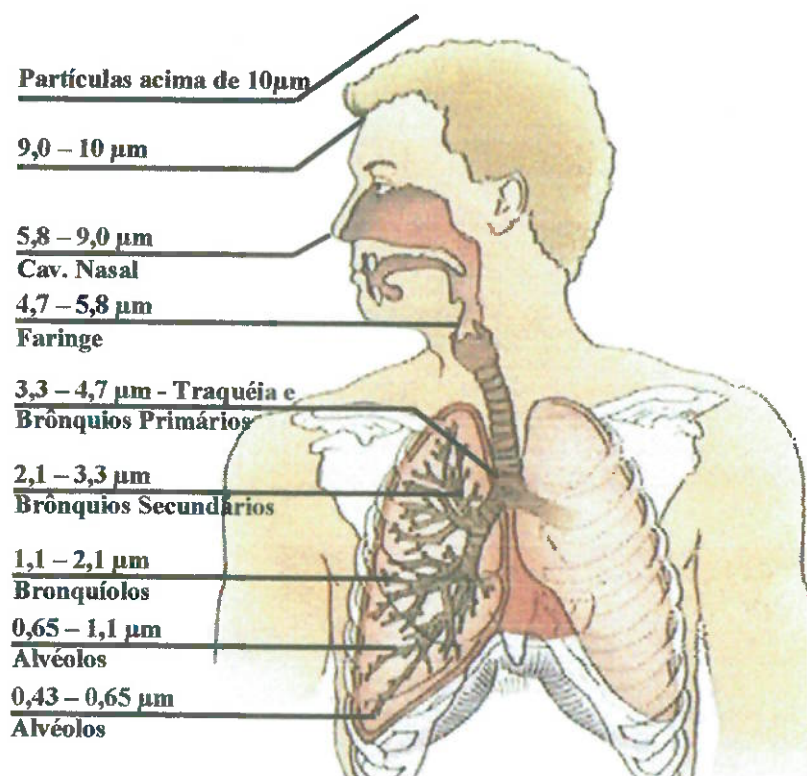
##### Amostragem de particulados

Antes de 1987, a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), utilizava padrões de regularização que incluíam partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$ , por volta de 1987 as pesquisas concluíram que as partículas de tamanho igual ou inferior a 10  $\mu\text{m}$  são as mais prejudiciais ao ser humano

por apresentarem maior facilidade de penetrar nas partes mais sensíveis do sistema respiratório. O tamanho médio das partículas de fuligem é de 50 a 2000Å daí a preocupação com este poluente <sup>[104]</sup>.

O trato respiratório do ser humano é um sistema de classificação aerodinâmica para partículas em suspensão no ar <sup>[45]</sup>.

A fração de material inalado e retido no sistema respiratório e o local de deposição variam em função do tamanho, formato, densidade e de todas as propriedades físicas das partículas que constituem suas dimensões aerodinâmicas (ver Figura 14). O conhecimento das dimensões aerodinâmicas das partículas é de vital importância para se determinar os melhores métodos de controle <sup>[45,50,105]</sup>.



**Figura 14 – Diâmetro médio do material particulado retido no sistema respiratório humano <sup>[105]</sup>.**

A utilização de sistemas que simulem o trato respiratório permite determinar:

1. Os prováveis pontos de deposição do particulado no sistema respiratório;
2. O comportamento deste material particulado no ar;
3. Tipos de equipamento de controle a serem utilizados na coleta

deste material;

4. Comparação com dados existentes de outros processos/ambientes.

Métodos que empreguem difração de luz, filtração ou medições microscópicas das partículas não lidam com densidade ou outras propriedades que afetam o movimento da partícula no ar, e, portanto, não apresentam as informações desejadas.

A penetração de partículas esféricas de densidade unitária no pulmão é conhecida desde o início do século passado, estes dados podem ser correlacionados, através de um modelo estabelecido de acordo com um procedimento de operação padronizado, com os dados obtidos em cada fração de partículas obtidas no simulador. Com essas informações e com outras como: propriedades biológicas, químicas e/ou radiológicas do material coletado, pode-se determinar com exata natureza e extensão do risco a saúde.

Em meados do século passado começaram a se desenvolver trabalhos mais fundamentais sobre o tema. RAMS e WONG <sup>[106]</sup> mostraram que a coleta de partículas sobre um anteparo é função do que foi definido como parâmetro de impactação inercial (K):

$$K = \frac{C \rho V D_p^2}{18 \mu D_c} \quad (13)$$

Onde:

C é o fator de correção de Cunningham;

$\rho$  é a densidade da partícula;

V é a velocidade relativa;

$D_p$  é o diâmetro da partícula;

$\mu$  é a viscosidade do gás;

$D_c$  é diâmetro circular do jato.

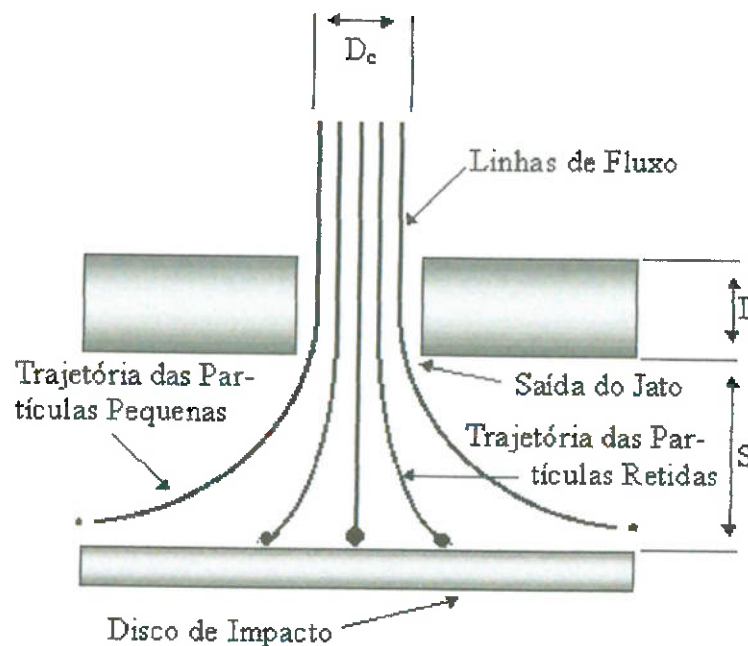
A Figura 15 faz uma representação do processo de impactação e coleta de partículas. Dados sobre a análise de partículas obtidas através deste método apresentam na literatura, uma eficiência de 50% em relação ao diâmetro de corte <sup>[105]</sup>.

O fator de correção de Cunningham pode ser obtido pela seguinte

equação (CNTP):

$$C = 1 + \left( \frac{0,16 \times 10^{-4}}{D_p} \right) \quad (14)$$

Este fator tem por objetivo corrigir o fluxo das partículas. Como o diâmetro médio das partículas se aproxima ao livre caminho médio das moléculas de gás, as partículas tendem a “escorregar” mais facilmente e, portanto apresentam maior facilidade de cruzar as linhas de fluxo.



**Figura 15 – Representação do processo de impactação e coleta de partículas sobre um anteparo.**

Portanto, a eficiência de coleta é um maior, do que a prevista na teoria de impacto inercial, para partículas de diâmetro de 1 ou 2  $\mu\text{m}$ . Para medir o tamanho do material particulado gerado na combustão de TDF foi utilizado um impactador Andersen (1 ACFM classificador por tamanho de partículas ambientais não-viáveis), que é um equipamento que simula o sistema respiratório humano. Este equipamento é um impactador multi-fase, composto de uma série de discos perfurados (fases). Em cada fase o tamanho dos furos e a distribuição deles resulta na classificação da partícula segundo seu tamanho como mostrado na Figura 15. Este instrumento foi usado no lugar dos amostradores de material particulado e PAH's, mencionados acima, em uma série de experimentos separados, onde este equipamento foi acoplado à saída do forno primário e do forno secundário.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise Térmica

#### Ensaio de Termogravimetria

O resultado dos ensaios de TG são mostrados na Figura 16, na Figura 17, na Figura 18 e na Figura 19.

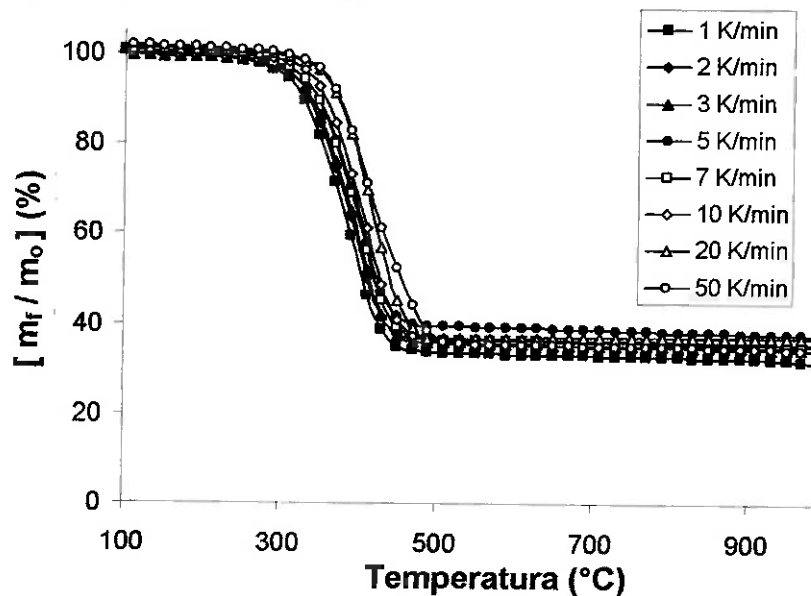


Figura 16 - Curvas TGA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de argônio.

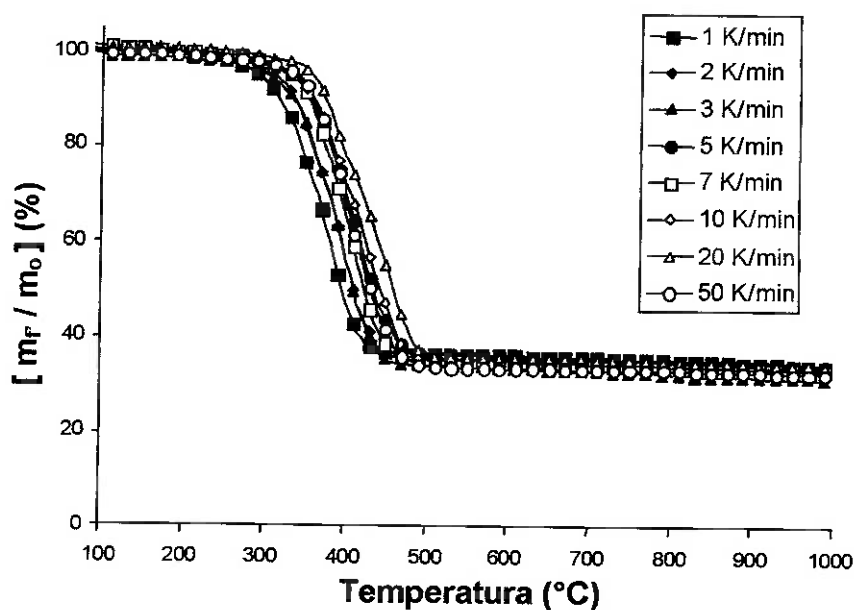


Figura 17 - Curvas TGA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de nitrogênio.



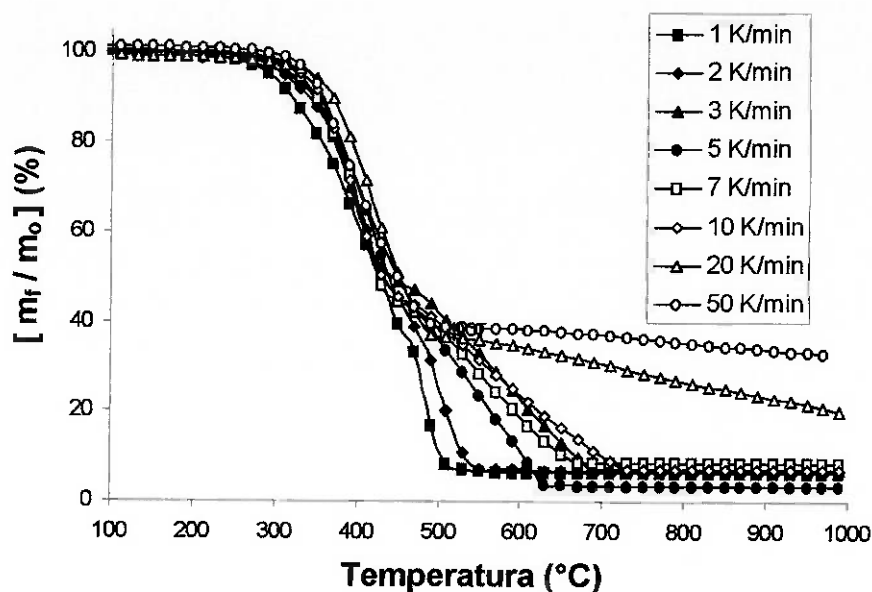


Figura 18 - Curvas TGA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de ar sintético.

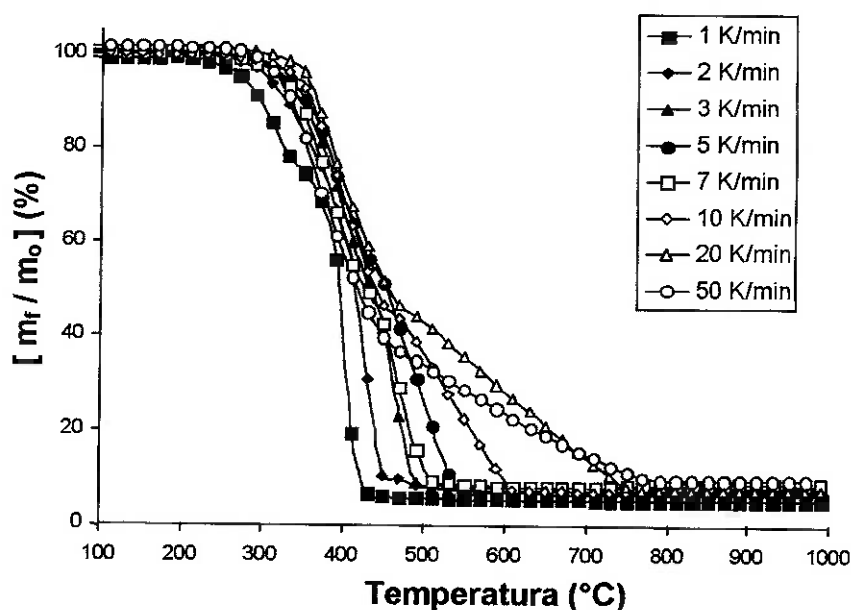


Figura 19 - Curvas TGA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de oxigênio.

Todas as amostras ensaiadas apresentaram uma significativa perda de massa no intervalo de 320-720°C,

Através da análise destas curvas, verificou-se que a perda de massa total é de cerca de 66%, nas amostras tratadas em atmosfera de argônio e nitrogênio, e de 94%, nas amostras tratadas em atmosfera de ar sintético e

oxigênio. Essa diferença se deve a oxidação térmica (combustão) do coque. A presença de oxigênio, a pesar de modificar a perda total de massa, não tem uma influência significativa sobre o início da primeira reação identificada, isto é, início do processo de pirólise.

A perda de massa, muito semelhante entre as amostras tratadas em atmosfera de argônio e nitrogênio, sugere que o comportamento nestas atmosferas é o mesmo e que estes gases são inertes no processo de pirólise de pneus.

A diferença entre as atmosferas inertes e as oxidantes se deve a combustão dos produtos sólidos da pirólise, o que é possível de se observar pela mudança do comportamento das curvas de TGA somente presente nas amostras tratadas em atmosfera contendo oxigênio.

Em todas as amostras a influência da velocidade de aquecimento foi similar. Quanto menor a velocidade, menor a temperatura de início das reações de pirólise e nas atmosferas oxidantes. O início da oxidação térmica apresenta o mesmo comportamento.

As amostras com as duas maiores velocidades de aquecimento (30 e 50 K/min) não terminaram o processo de oxidação. O mesmo comportamento foi observado quando as amostras foram ensaiadas sob em atmosferas com diferentes concentração de oxigênio, principalmente para os menores teores (ver Figura 20).

As amostras, tratadas com atmosferas onde o teor de oxigênio variou entre 0 e 100%, mostram um aumento velocidade de perda de massa proporcional ao aumento no teor de  $O_2$  da atmosfera, conforme pode ser visto na Figura 20. Este fato corrobora a afirmação feita acima, de que a diferença no comportamento das curvas das amostras tratadas, em atmosfera oxidantes se deve a reação da amostra com o  $O_2$ .

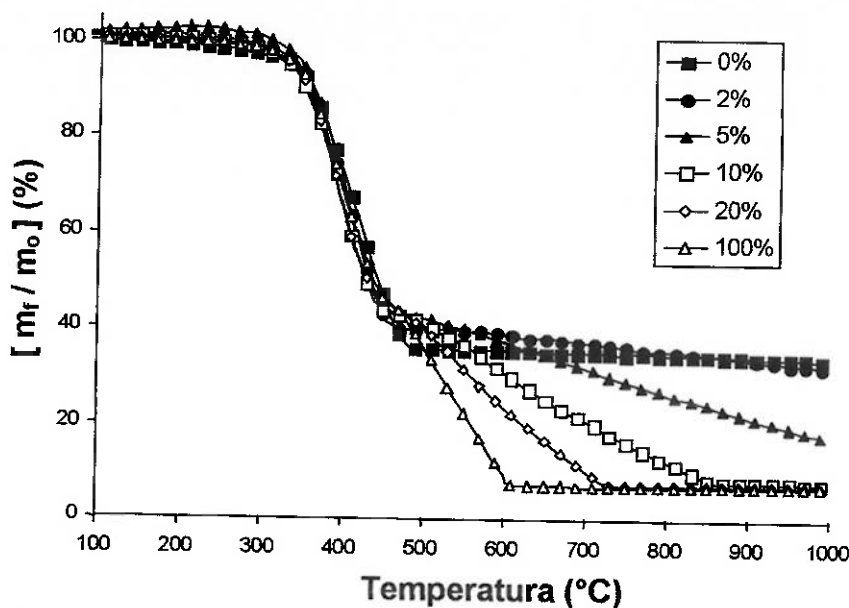


Figura 20 - Curvas TGA amostras de pneu a sob atmosferas mistas de  $O_2+N_2$  com diferentes teores  $O_2$  ensaiadas a mesma velocidades de aquecimento ( $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ ).

Nota-se nestas amostras uma completa dependência da velocidade de perda de massa em relação ao teor de oxigênio. A Figura 21 mostra uma relação exponencial entre a temperatura de fim de perda de massa e o teor de oxigênio presente na atmosfera.

$$\left(\frac{1}{T}\right) = 0,2492 \ln[O_2] + 0,2366 \tag{15}$$

Onde:  $T$  é a temperatura de fim de perda de massa, em K;  
 $[O_2]$  é o teor de oxigênio introduzido no forno.

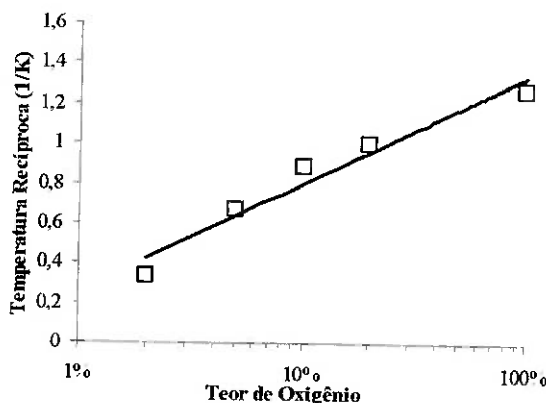
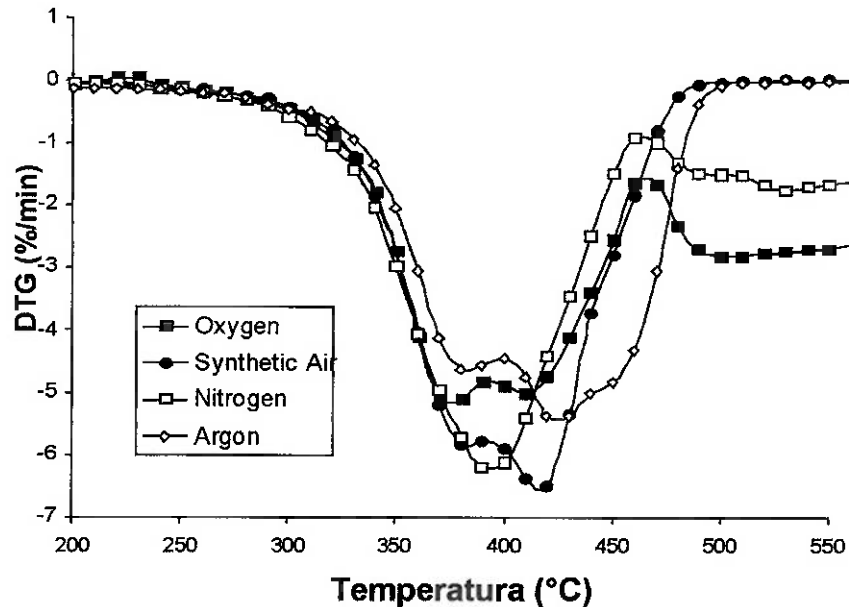


Figura 21 - Relação entre a temperatura de fim de perda de massa com o teor de oxigênio nas amostras tratadas em atmosfera mista de  $N_2-O_2$ .

A análise das curvas DTG mostram a presença não de apenas uma, mas duas etapas ocorrendo durante a pirólise destas amostras. A Figura 22

mostra dois picos nas curvas DTG, esta diferença na velocidade de perda de massa é devida a diferenças entre os dois principais componentes da borracha do pneu NR e SBR.



*Figura 22 - Curvas DTG das amostras de pneu sob diferentes atmosferas a velocidade de aquecimento de 10K/min.*

O processo de oxidação também pode ser subdividido em dois. Esta subdivisão pode ser observada nas curvas TG (Figura 18 e Figura 19) e também nas curvas de DTG (Figura 23). As curvas DTG apresentam dois pontos de máximo. Estes máximos embora pouco pronunciados revelam a existência de duas reações (2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup>) no intervalo considerado. Esta subdivisão deve-se à provável formação de uma chama sobre o cadinho antes do final da pirólise, o que altera a velocidade de perda de massa do coque em formação. O comportamento da perda de massa das partículas enquanto há a formação de voláteis é diferente da oxidação do resíduo formado após a pirólise <sup>[15]</sup>.

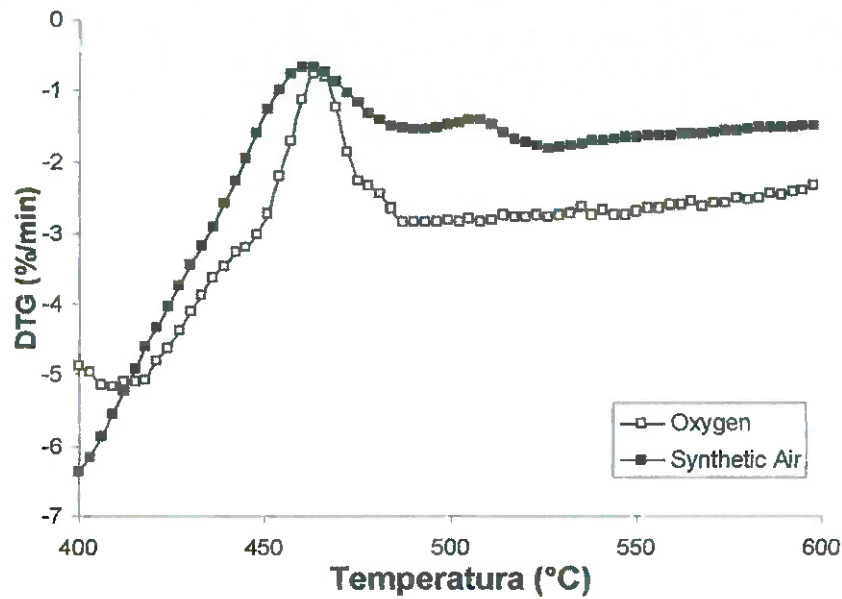


Figura 23 - Curvas DTG das amostras de pneu sob atmosferas oxidantes a velocidade de aquecimento de 10K/min.

Para cada curva foi calculada a temperatura de início e fim das reações (Figura 24). Os valores mostraram que praticamente não há variação na temperatura de início da pirólise (1ª Reação) com as atmosferas utilizadas. O comportamento tanto do início como do término das reações é semelhante podendo ser representado por uma equação genérica:

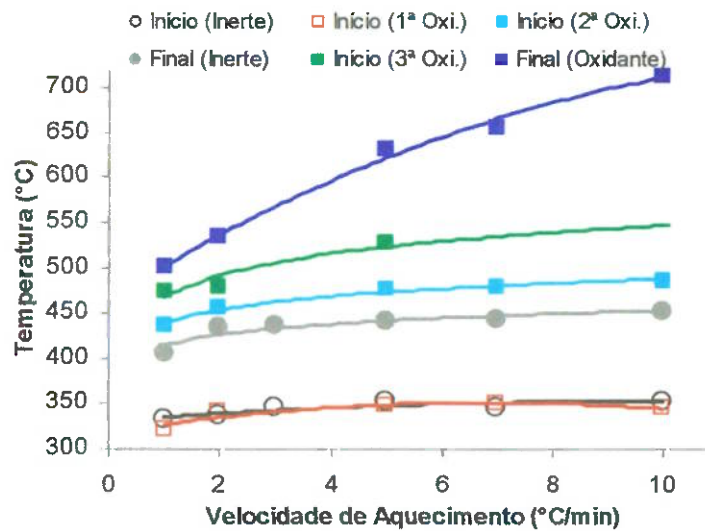


Figura 24 - Temperaturas de início e fim das reações de pirólise a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera inerte e oxidante.

$$T = A \ln(V_a) + B \tag{16}$$

Onde: T: Temperatura;

A e B: Constantes características de reação, ver Tabela 21 ;  
 $V_a$ : Velocidade de aquecimento.

**Tabela 21 - Valores característicos de A e B das equações de início e término das reações de pirólise das amostras.**

Reação	A	B
Início (Inerte)	10,836	327,16
Final (Inerte)	34,802	468,89
Início (1° Rea. Oxi)	8,165	333,67
Início (2° Rea. Oxi)	16,237	413,90
Início (3° Rea. Oxi)	21,908	437,44
Final (Oxidante)	92,275	486,10

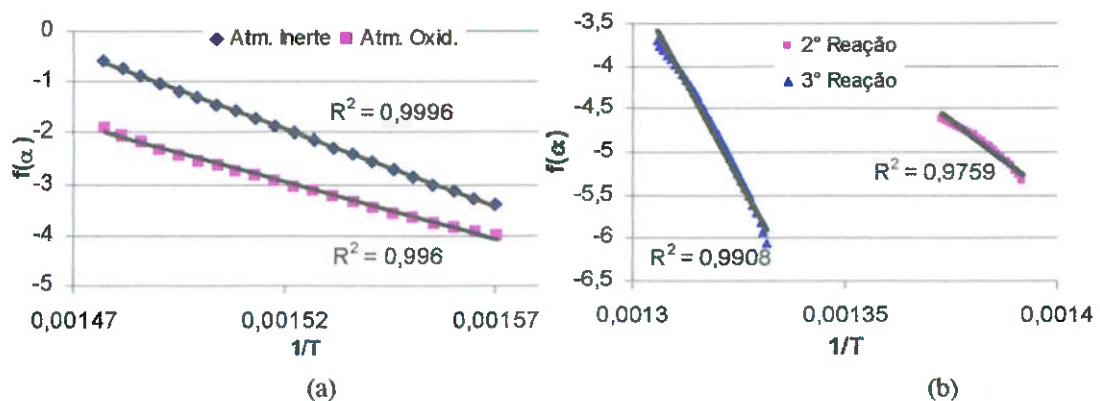
O comportamento das curvas permite supor que a 1ª reação apresenta uma nucleação aleatória de segunda ordem ( $F_2$ ) e que as reações 2 e 3 são dependentes de difusão tridimensional, ou seja apresentam simetria esférica (Equação de Jander:  $D_3$ ). Estas suposições são confirmadas pela construção do gráfico da função  $f(\alpha)$  versus  $1/T$ , como exemplificado na Figura 25. A função  $f(\alpha)$  pode ser descrita para cada caso como:

$$F_2: \quad f_1(\alpha) = \ln(d\alpha/dt) - 2 \ln(1 - \alpha) \quad (17)$$

$$D_3: \quad f_{23}(\alpha) = \ln(d\alpha/dt) - \ln \left[ (2/3)(1 - \alpha)^{2/3} \left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right]^3 \right] \quad (18)$$

Onde:  $\alpha$  = fração reagida,  $\alpha = (m_o - m(t)) / (m_o - m_f)$ ;

$d\alpha/dt$  = velocidade de reação.



**Figura 25 - Verificação da validade da função  $f(\alpha)$ . (a) 1ª reação das amostras ensaiadas com velocidade de aquecimento de 1°C/min. (b) 2ª e 3ª reação das amostras ensaiadas com velocidade de aquecimento de 1°C/min sob atmosfera oxidante.**

A partir das equações (17) e (18) e utilizando as curvas de TGA e DTG das amostras para a obtenção dos valores de  $\alpha$  e  $d\alpha/dt$ , foram construídos gráficos como exemplificado na Figura 25. A partir da inclinação das retas obtidas foi calculada a energia de ativação de cada uma das reações obtendo-se os valores mostrados na Tabela 22.

**Tabela 22 - Valores da energia de ativação (E) das reações em função das velocidades de aquecimento e da atmosfera (kJ/mol).**

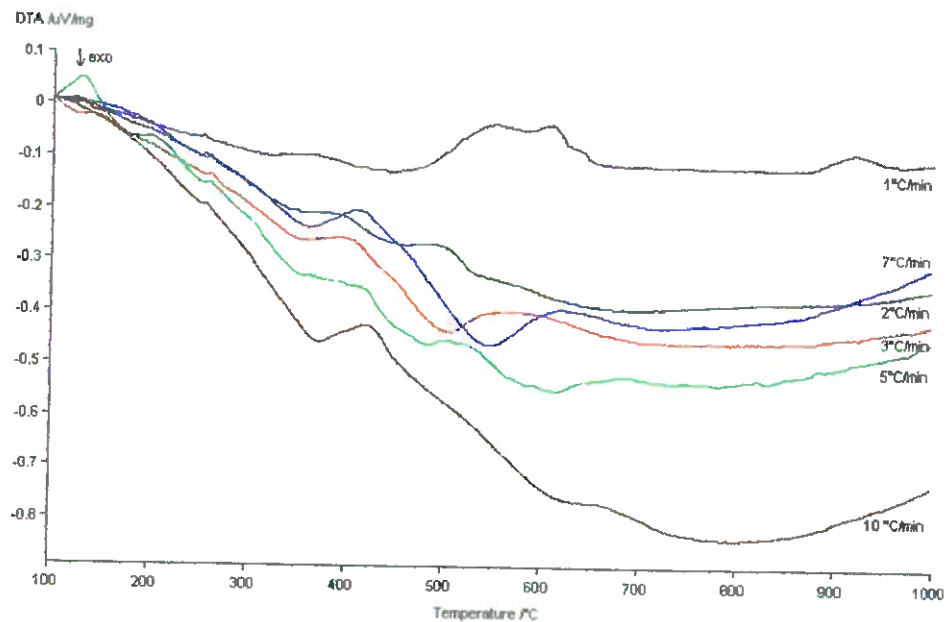
Velocidade de Aquecimento	Atmosfera Inerte		Atmosfera Oxidante	
	R-1	R-1	R-2	R-3
1	238,9	172,7	318,5	738,7
2	218,6	221,4	567,2	499,6
3	227,6	-	-	-
5	228,2	464,2	260,5	-
7	220,1	204,0	158,5	-
10	205,8	175,0	115,6	-
<b>Média</b>	<b>223,2</b>	<b>247,5</b>	<b>284,1</b>	<b>619,1</b>

#### Ensaio Termo-Diferenciais

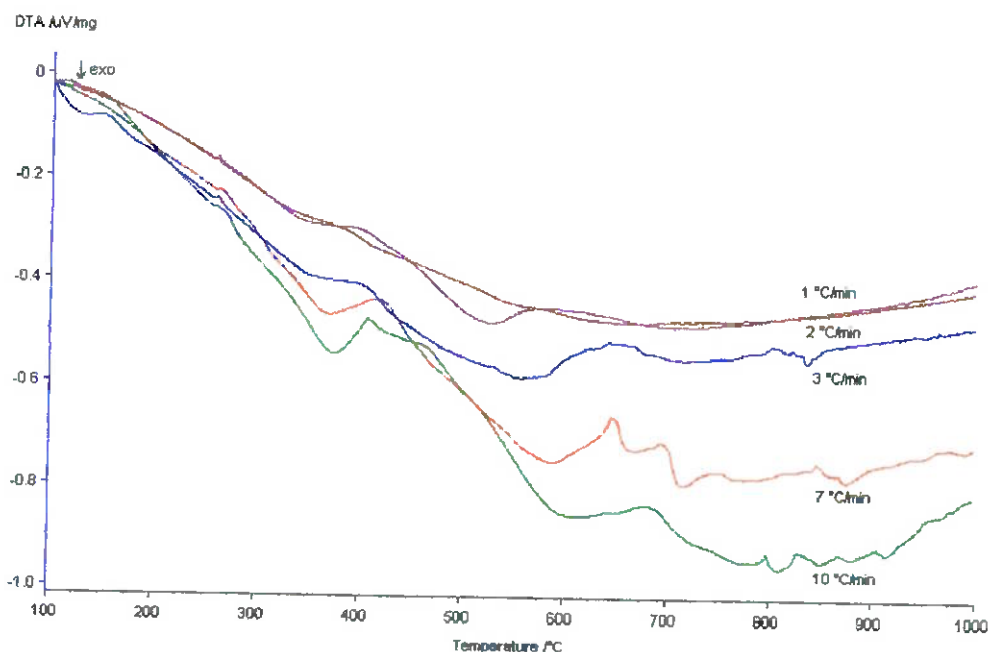
A análise das curvas de DTA das amostras, tratadas em atmosfera inerte (Figura 26 e Figura 27), mostra que as reações de perda de massa são endotérmicas. Estas reações estão relacionadas à degradação polimérica da borracha e conseqüente volatilização dos produtos de pirólise. Mais uma vez o comportamento semelhante entre as amostras tratadas em atmosfera de argônio e nitrogênio sugere que o comportamento nestas atmosferas é o mesmo e que estes gases são inertes no processo de pirólise de pneus.

Os dois passos das reações de pirólise (diferença NR / SBR) não puderam ser isolados nas curvas de DTA, eles se mostraram como uma única reação endotérmica. Nas amostras tratadas em atmosfera de ar sintético, nota-se que a 1ª reação, equivale ao processo de pirólise pois, semelhantemente, é pouco endotérmica enquanto as demais são exotérmicas (Figura 28). Nota-se que inicialmente apenas há a degradação da borracha e conseqüente volatilização dos produtos de pirólise e posteriormente a reação do produto sólido com o oxigênio da atmosfera. Pelos ensaios realizados observa-se claramente esta separação de

comportamentos. Entretanto não é possível afirmar que os produtos voláteis da pirólise não sofram reação com a atmosfera na primeira parte do ensaio. Isto porque a configuração do equipamento só permite registrar as variações de massa e temperatura do material que se mantém no cadinho.



**Figura 26 - Curvas DTA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de argônio.**

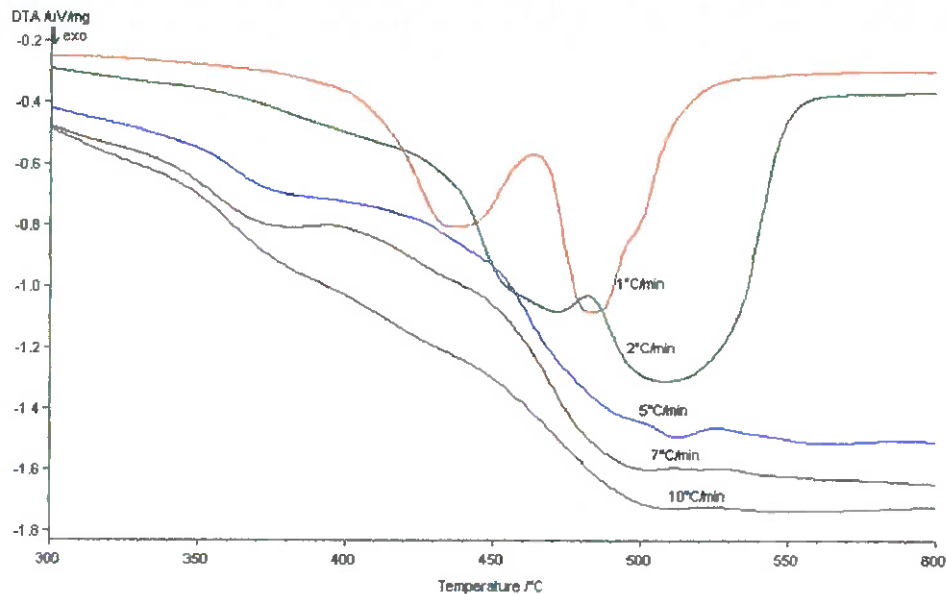


**Figura 27 - Curvas DTA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de nitrogênio.**

Nas curvas de DTA das amostras tratadas em atmosfera de ar sintético, pode-se notar, novamente, a atenuação da 2ª reação com o

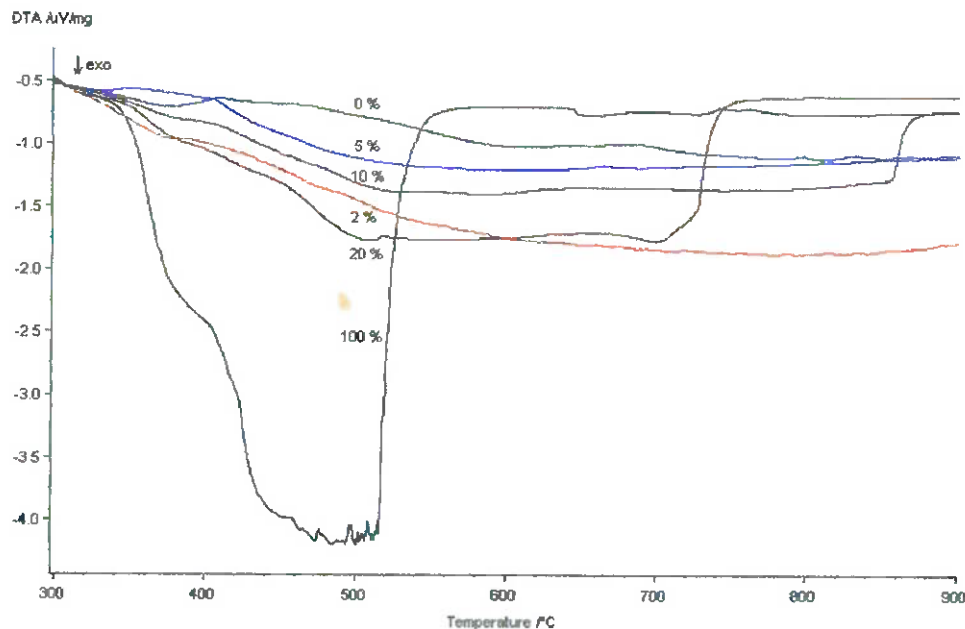


aumento da velocidade de aquecimento.



**Figura 28 - Curvas DTA amostras de pneu a diferentes velocidades de aquecimento sob atmosfera de ar sintético.**

As amostras tratadas com atmosferas onde o teor de oxigênio variou entre 0 e 100% mostraram o crescimento de um pico exotérmico proporcional ao aumento no teor de  $O_2$  da atmosfera, conforme pode ser visto na Figura 29.



**Figura 29 - Curvas DTA de amostras de pneu a sob atmosferas mistas de  $O_2+N_2$  com diferentes teores  $O_2$  ensaiadas a mesma velocidade de aquecimento (10 K/min).**

Em atmosferas oxidantes a simultânea oxidação térmica dos produtos voláteis mascara o pico endotérmico, como mostrado na Tabela 23. A área do pico é proporcional à entalpia de reação. Estes resultados mostram que o consumo de energia das reações de pirólise corresponde a 12 – 17% da energia total liberada na combustão.

**Tabela 23 – Área dos picos das reações de pirólise e de oxidação térmica nas curvas de DTA analisadas sob diferentes atmosferas a uma velocidade de aquecimento de 10 K/min.**

<i>Amostra</i>	<i>Reações de Pirólise (J/mg)</i>	<i>Reações de Oxidação (J/mg)</i>
<i>Argônio</i>	-3,6	-
<i>Nitrogênio</i>	-5,0	-
<i>Ar sintético</i>	0,33	30,4
<i>Oxigênio</i>	2,2	31,5

### **Ensaio de Combustão**

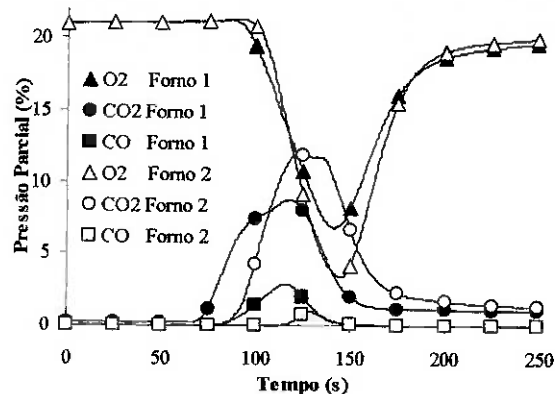
Após a introdução no forno pré-aquecido, a amostra de pneu sofreu um aquecimento que culminou no aparecimento de uma chama sobre o cadinho. Foram observadas duas fases de combustão distintas: a queima do material volátil seguida da queima do coque formado principalmente de negro de fumo. Conforme observado nos ensaios de DTA e TGA.

Durante o período de desvolatilização uma chama de difusão formase sobre o combustível, e uma névoa laminar de fumaça é visível fluindo à saída do forno. A chama, bastante estável, durou um período de aproximadamente um a dois minutos. A esta etapa segue-se uma fase prolongada de combustão do coque (da ordem de 10 min). A rápida perda de massa durante desvolatilização dos pedaços de pneu resulta numa mistura insuficiente do material pirolizado do combustível com o gás oxidante.

Os ensaios mostraram que a vasta maioria das emissões orgânicas é libertada durante a pirólise do material volátil. As contribuições da fase de combustão do coque, às emissões orgânicas de poluente, puderam ser consideradas insignificantes.

A análise destes ensaios levou em consideração o perfil transiente (tempo-dependente) das emissões medidas. A Figura 30 mostra um

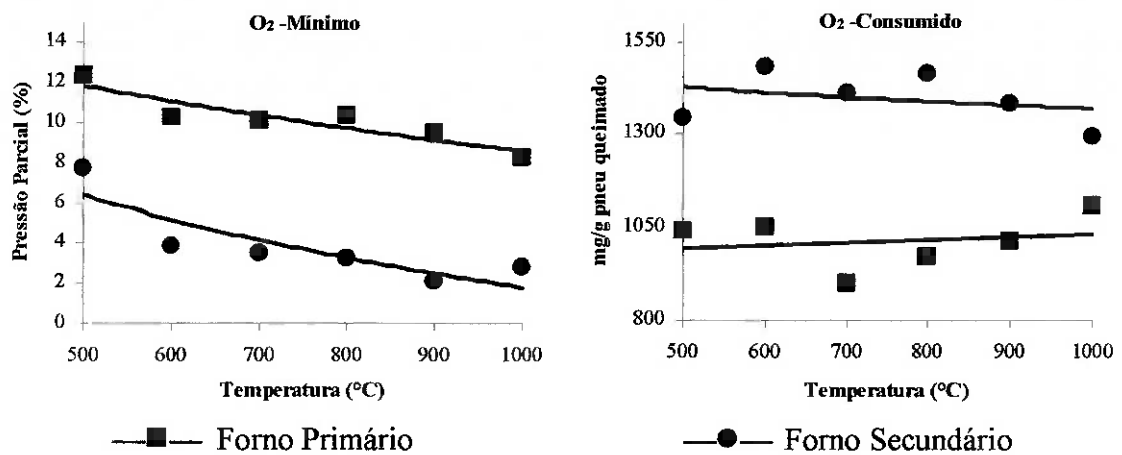
exemplo típico de perfis de emissão de  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $CO$  observado nestes experimentos. Baseado na massa de voláteis queimados da amostra, a duração global da combustão e a quantidade de ar introduzida no forno primário nota-se das razões de equivalência globais que as condições de combustão foram ligeiramente ricas em combustível, isto é, razões de equivalência globais  $\phi = 1,0 - 1,2$ .



**Figura 30 – Perfis de emissão, em um único experimento de combustão de pedaços de pneus em leito fixo, à saída do forno primário (forno 1) e do afterburner (forno 2), ambos operados a  $1000^{\circ}C$ .**

Após a ignição do combustível os níveis de emissão aumentam alcançando um máximo, diminuindo em seguida até a extinção da chama. Os rendimentos de emissão foram obtidos integrando cada perfil e dividindo-se pela massa do combustível efetivamente queimado ou pirolizado; neste caso só o componente volátil dos pedaços de pneu.

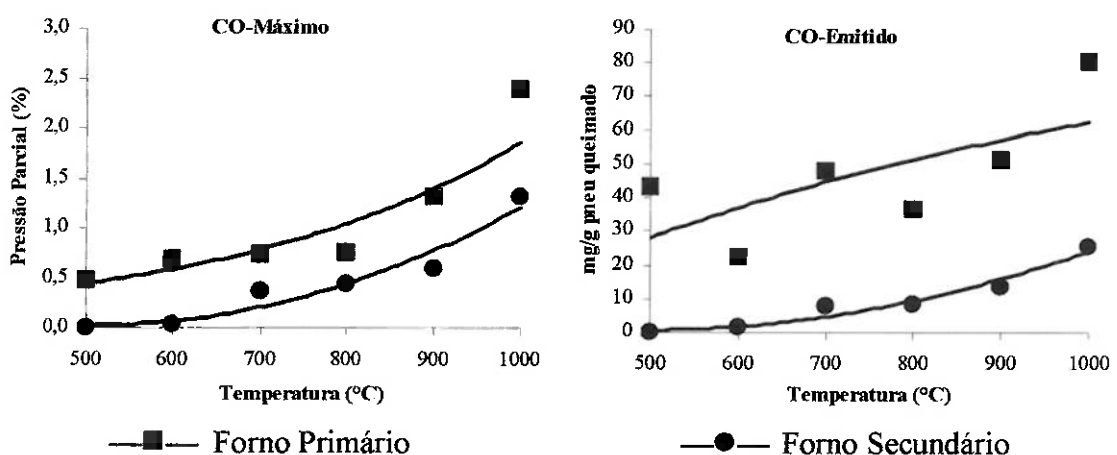
A atmosfera interna dos fornos não apresenta uma deficiência em oxigênio em nenhum dos eventos de combustão, já que as pressões parciais mínimas de oxigênio em ambos os fornos foram sempre superiores a 2%, ver Figura 31a. Isto indica que a razão de equivalência local na chama foi muito mais rica que  $\phi = 1,0 - 1,2$  calculado acima. A quantidade de oxigênio à saída do forno secundário sempre foi mais baixa que o valor correspondente à saída do forno primário, ver Figura 31b; ambos os valores já incluem o ar adicional introduzido no Venturi. Isto porque há uma conversão adicional do material volátil pirolizado e dos produtos primários da combustão no forno secundário, consumindo assim oxigênio.



**Figura 31 - Fração e quantidade de oxigênio registrado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

### Comportamento das Emissões Inorgânicas

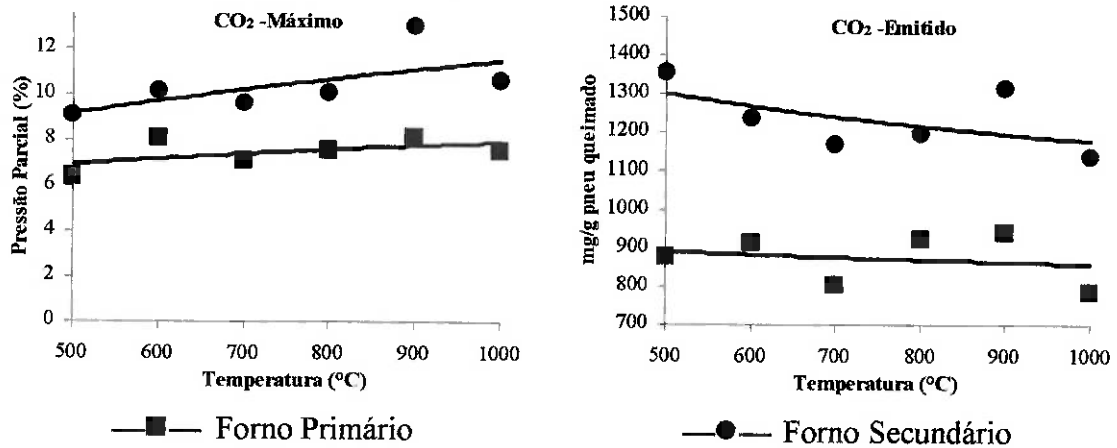
As pressões parciais máximas de CO, à saída do forno primário, foram tipicamente inferiores a 4%, enquanto à saída do forno secundário foram muito mais baixas, ver Figura 32a. A emissão total de CO foi drasticamente reduzida pelo afterburner, sendo de aproximadamente 30 a 40 mg/g de pneu efetivamente queimado, ver Figura 32b. Com isso o ponto operacional ótimo, para baixas emissões de CO, parece ser às menores temperaturas do primeiro forno (500-600°C) seguidas de um tratamento no afterburner.



**Figura 32 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

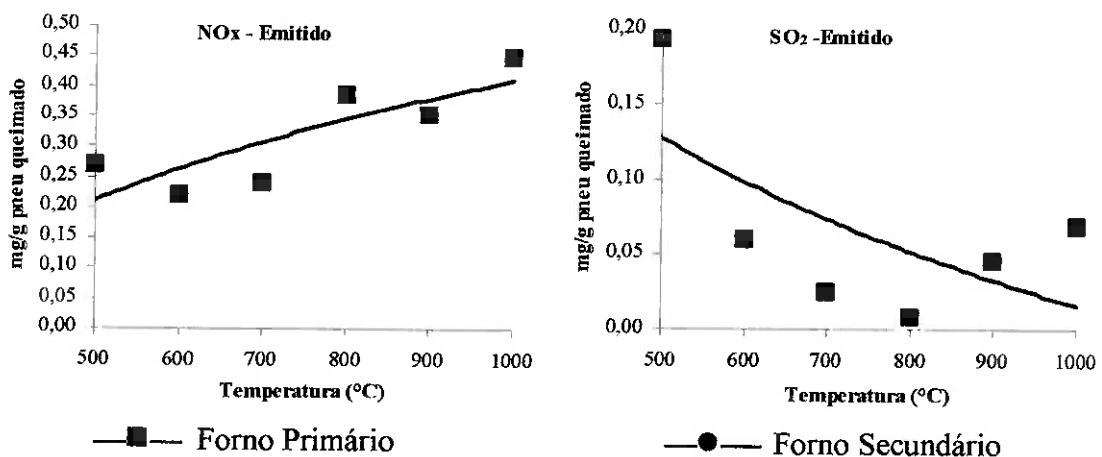
A temperatura do forno primário e a existência do afterburner

afetaram também as emissões totais de CO<sub>2</sub>. As pressões parciais máximas de CO<sub>2</sub> foram registradas entre 6 - 8% e 9 - 13% às saídas dos fornos primário e secundário, respectivamente, ver Figura 33a. Novamente, porque uma combustão adicional é realizada no afterburner, ver Figura 33b.



**Figura 33 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO<sub>2</sub> à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

As emissões totais de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> só foram registradas durante a combustão da fase volátil, isto é, à saída do forno primário, ver Figura 34. Observam-se tendências opostas nas emissões de SO<sub>2</sub> e de NO<sub>x</sub>, entretanto ambas emissões foram consideradas como baixas. Isto se deve a uma fixação de parte expressiva do nitrogênio e do enxofre presentes no pneu no coque e nas cinzas, como pode ser visto na Tabela 20 e Referência 72.

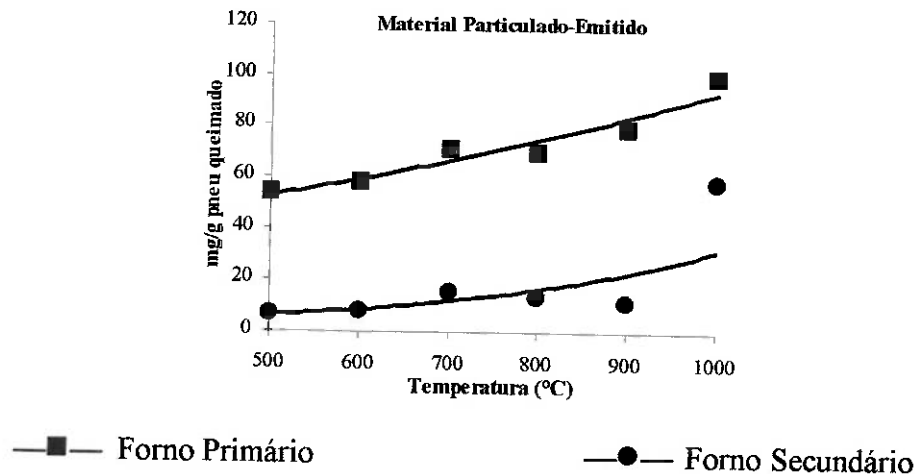


**Figura 34 – Quantidade emitida de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> à saída do forno primário, a diferentes temperaturas (500-1000°C).**

Comportamento das Emissões de Material Particulado

O material particulado (fuligem, alcatrão, óleos) coletado às saídas dos dois fornos é mostrado na Figura 35. As emissões de material particulado do forno primário aumentaram com a temperatura, já que a temperatura do forno influencia a própria temperatura de chama. Temperaturas de chama de difusão mais altas (acima de  $\sim 1070^{\circ}\text{C}$ ) produzem mais fuligem <sup>[107]</sup>.

O efeito do afterburner foi benéfico reduzindo as emissões de material particulado, especialmente quando o forno primário foi operado às mais baixas temperaturas (500 - 600  $^{\circ}\text{C}$ ). A essas condições, as emissões de material particulado foram muito reduzidas, ver Figura 35. Isto porque a temperaturas mais baixas o material particulado é aparentemente composto de óleos e alcatrão, que forma uma nuvem marrom clara, oxidada prontamente no afterburner. Às temperaturas mais altas, o material particulado é composto principalmente de fuligem que é muito resistente à oxidação à temperatura do afterburner (1000  $^{\circ}\text{C}$ ) e, assim, só foi oxidado parcialmente.



**Figura 35 - Quantidade emitida de material particulado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000 $^{\circ}\text{C}$ ). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000 $^{\circ}\text{C}$ ).**

A eficiência de oxidação do material particulado pelo afterburner pode ser calculada usando-se a seguinte equação:

$$\eta_{pm} = \frac{\Delta m}{m_i} \quad (19)$$

Onde,  $\eta_{pm}$ : é a eficiência na oxidação do material particulado (%);

$\Delta m$ : é a diferença entre a massa de material particulado coletado às saídas de ambos os fornos.

$m_i$ : é a massa de material particulado introduzida no afterburner.

Assumindo que a difusão através dos poros é insignificante dado o tamanho das partículas de fuligem, a velocidade intrínseca de reação é aproximadamente dada por:

$$R_m = \frac{\eta_{pm}}{tS} \quad (20)$$

onde,  $t$ : é o tempo de residência no afterburner, calculado como 0,7 s;

$S$ : é a área superficial do material particulado,  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Embora a fuligem seja geralmente considerada como um material não-poroso, alguns pesquisadores têm apresentado a presença de porosidade. Existem evidências que a fuligem apresenta uma superfície interna e que esta área aumenta com a oxidação do carbono pelo  $\text{O}_2$  em chamas que apresentam de excesso de oxigênio [108-111].

Recentes experimentos revelaram que, sobre oxidação, a área superficial de dois tipos de fuligem de diesel (uma coletada nos laboratórios da Northeastern University [63] e outra obtida do National Institute of Science and Technology – NIST) alcançaram valores na faixa de 300-400  $\text{m}^2/\text{g}$  [112]. Estas medidas foram realizadas por dois métodos independentes, adsorção de  $\text{CO}_2$  e Dispersão de Raios-X de Pequeno Ângulo (SAXS). Entretanto, estas medidas não foram realizadas na fuligem de pneu obtida neste processo. Logo, dois casos limites de penetração nos poros são avaliados.

Para o caso limite onde o oxigênio penetra até o interior das partículas usando uma estimativa de 200 $\text{m}^2/\text{g}$  como área superficial interna da fuligem através da conversão do carbono dada pela equação ( 20 ), a velocidade intrínseca de reação do material particulado foi calculada como sendo 0,56  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ . Para o outro caso limite, onde a oxidação apenas ocorre na superfície externa das esférulas ( $S \approx 14 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a velocidade intrínseca de reação do material particulado foi calculada como sendo 8,2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ . Uma comparação de ambas as velocidades obtidas com valores obtidos usando

equações semi-empíricas de SMITH <sup>[113]</sup> (para uma variedade de carvões), NAGLE e STRICKLAND-CONDESTABLE <sup>[114]</sup> (para grafite pirolizada), e NEEFT et al. <sup>[115]</sup> (para fuligem de motores a diesel) são mostrados na Tabela 24. Também são mostradas experiências neste mesmo equipamento no estudo da combustão de poliestireno <sup>[116]</sup>. Os valores primeiramente obtidos são consistentes com a velocidade obtida para fuligem de diesel como demonstrada por NEEFT et al. <sup>[115]</sup> enquanto os valores obtidos no último caso limite são consistentes com carbonos não-porosos como a grafite pirolizada <sup>[114]</sup>. As diferenças encontradas parecem estar relacionadas à existência e disponibilidade da superfície interna sob varias condições de combustão. Em ambos os casos a eficiência de oxidação da fuligem no afterburner foi calculada como sendo de 78%.

**Tabela 24 – Comparação da velocidade de reação intrínseca da oxidação do material particulado obtido na combustão de pedaços de pneu com dados empíricos da literatura, a uma temperatura de gás no afterburner de 1000°C**

	N. & S.C. Smith	Neef et al.	Wang et al.	Resultados		
				Como um Material Poroso	Como um Material Não-Poroso	
$R_{in}$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ )	14,8	2,00	0,321	0,163	0,556	8,2
$\eta_{pm}$ (%)	100*	100*	100*	23	78	

\* Oxidação foi assumida como completa nos cálculos.

#### Distribuição de Tamanho do Material Particulado

A distribuição de tamanho do material particulado mostrou que mais de 49% da quantia emitida à saída do forno primário (fuligem aglomerada) apresentou um tamanho abaixo de um micron, portanto, capaz de alcançar até os alvéolos no sistema respiratório humano. O afterburner reduziu estas emissões de fuligem em 11%, ver Figura 36. O afterburner também afetou a faixa de distribuição, tornando-a mais fechada, isto é, houve uma diminuição do número de partículas menores e também das partículas maiores, ver Figura 37. Uma fração significativa, mais que 54%, da fuligem total à saída do afterburner apresentou um tamanho abaixo de um micron. As partículas acima de um micron, menos perigosas, apresentaram uma redução maior, cerca de 27% no afterburner. Deve ser mencionado novamente que quando



o forno primário foi operado às menores temperaturas foram obtidas eficiências de conversões de material particulado mais altas, ver Figura 35, mas não foram monitoradas as distribuições de tamanho.

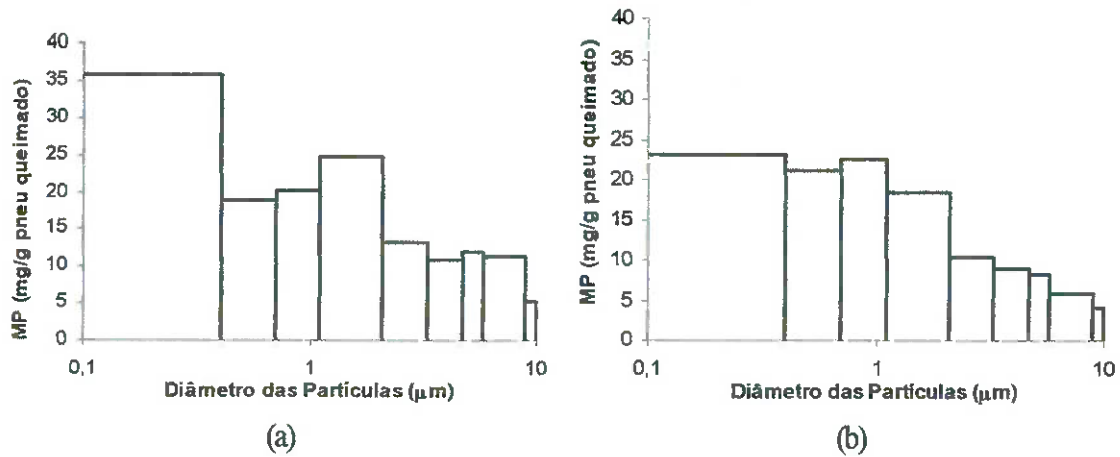


Figura 36 – Distribuição de diâmetro das partículas nas emissões de material particulado à saída do (a) Forno primário e do (b) Forno secundário, ambos operados a 1000°C.

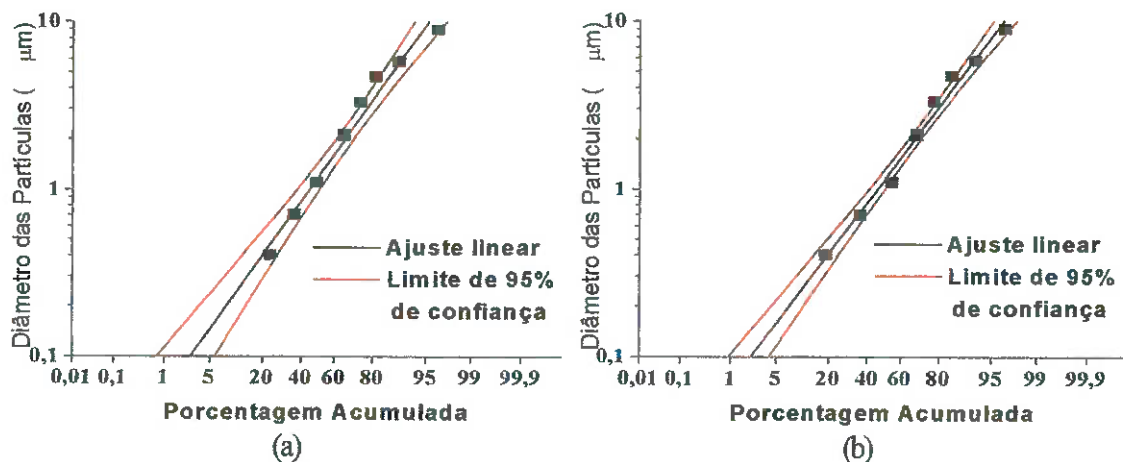
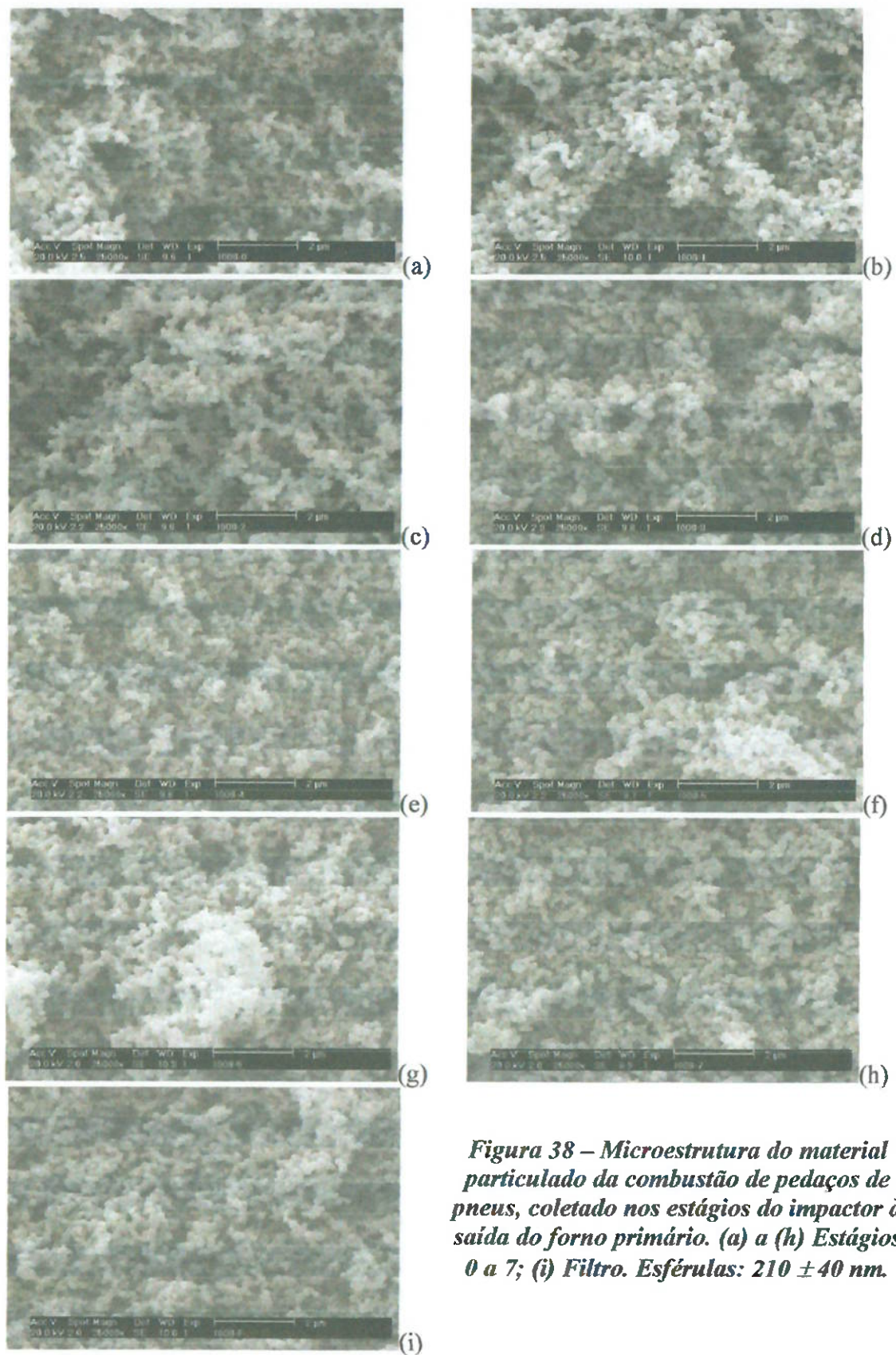
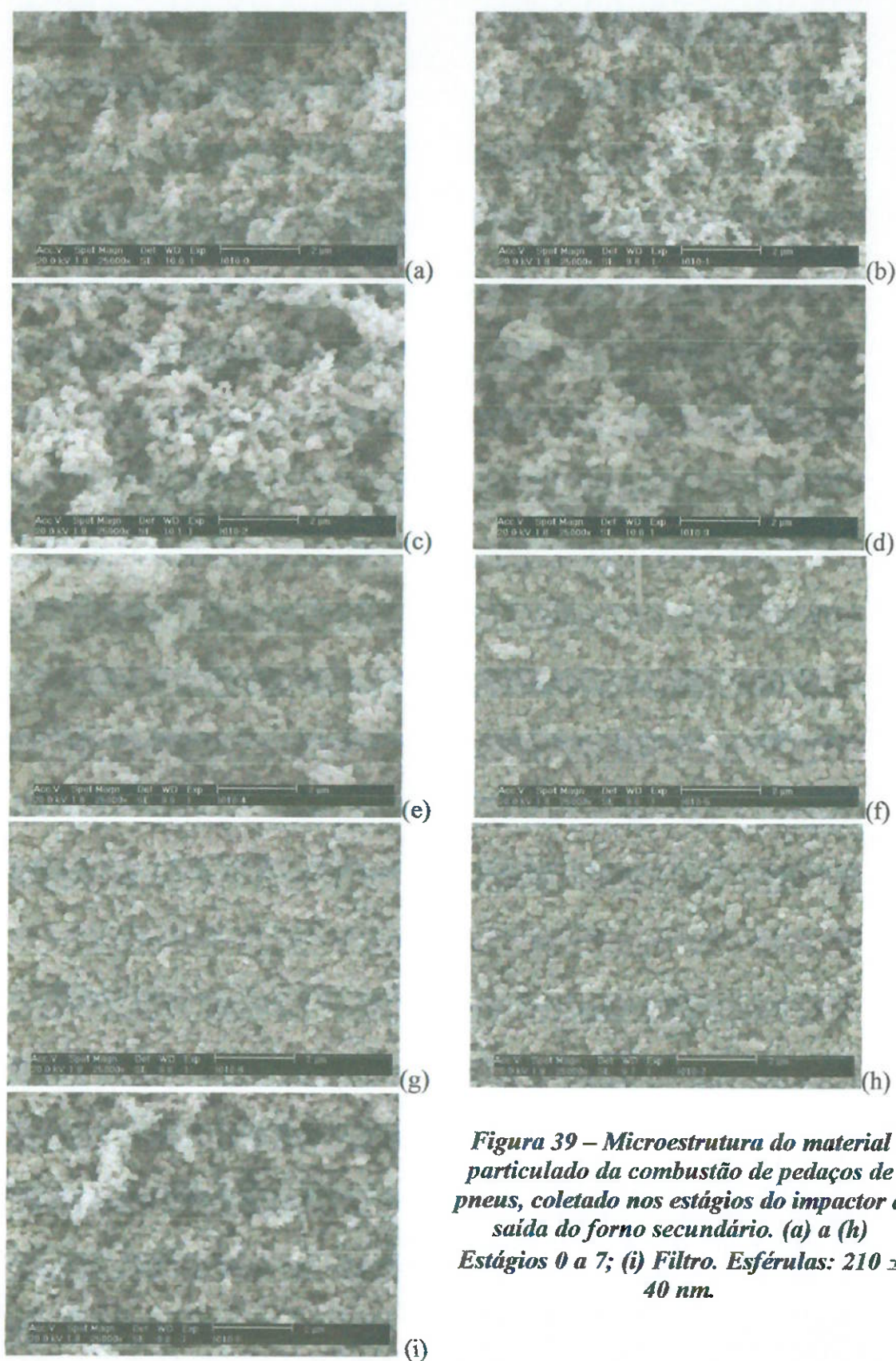


Figura 37 – Distribuição do tamanho de partículas ajustada a uma Distribuição Gaussiana. (a) Forno Primário; (b) Forno Secundário, ambos operados a 1000°C.

A análise da morfologia das partículas em cada estágio não apresentou nenhuma diferença prontamente detectável entre as amostras do primeiro e do segundo fornos (ver Figura 38 e Figura 39). As esferas de fuligem (*esférulas*) também mostram um diâmetro semelhante, de  $210 \pm 40$  nm. Comparando as esférulas provenientes das emissões de combustão de cinco plásticos comuns SHEMWELL e LEVENDIS <sup>[117]</sup> acharam uma variação de 50 a 200 nm no diâmetro, sendo que as relativas a poliestireno e polipropileno apresentaram os maiores diâmetros.



**Figura 38 – Microestrutura do material particulado da combustão de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno primário. (a) a (h) Estágios 0 a 7; (i) Filtro. Esférulas:  $210 \pm 40$  nm.**



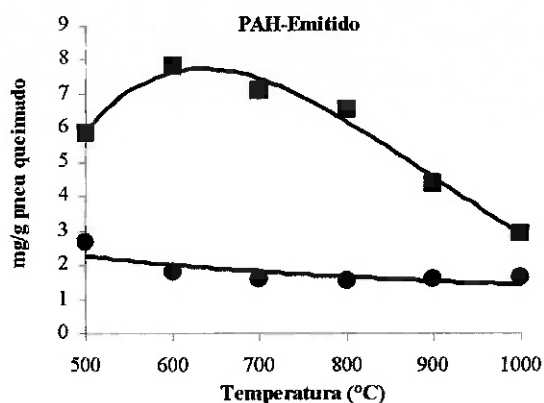
**Figura 39 – Microestrutura do material particulado da combustão de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno secundário. (a) a (h) Estágios 0 a 7; (i) Filtro. Esférulas:  $210 \pm 40$  nm.**

O fato de o tamanho das esferas ser praticamente o mesmo em todos os estágios e que as partículas (aglomerados) de maior tamanho serem preferencialmente destruídas sugere uma divisão dos agregados de fuligem por oxidação das ligações mais fracas.

#### Comportamento das Emissões de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

A emissão cumulativa de todos os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos semi-voláteis (PAH), cobrindo a faixa de massa de 116 amu (indeno) até 278 amu (benzo[b]criseno e isômeros), é mostrada na Figura 44. Para melhor interpretação, apenas as quantias combinadas de PAH, na fase condensada (papel de filtro celulósico) e na fase gasosa (XAD-4) são mostradas. Mais de 50 tipos de PAH foram analisados, ver Anexo Geralmente, PAH's de 2 - 3 anéis foram encontrados na fase gasosa, o que significa que não foram retidos no filtro, adsorvidos sobre o material particulado. Compostos com mais anéis e mais pesados foram encontradas na forma de fase condensada (sólida), isto é, com o material particulado coletado. Após um aumento inicial, a tendência global das emissões de PAH's foi de diminuir com o aumento da temperatura do forno primário. Isto significa que tanto há uma oxidação dos PAH's como uma transformação em fuligem, que exibiu uma tendência de crescimento com temperatura, ver Figura 40. Em contraste à emissão à saída do forno primário, as emissões de PAH's do forno secundário foram muito menores, em cerca de 2 a 4 vezes, especialmente às menores temperaturas. Assim, o efeito do afterburner foi benéfico na minimização das emissões finais de PAH deste aparato.

A eficiência de conversão de PAH no afterburner foi calculada, de forma semelhante à utilizada anteriormente para particulados, e os resultados mostraram uma eficiência da ordem de 67%. Embora seja alta esta eficiência, cerca de dois terços dos PAH's foram convertidos a fuligem ou oxidados, esta eficiência é significativamente menor que a eficiência de oxidação do material particulado mencionado anteriormente (78%). Isto sugere que reações simultâneas, como: oxidação e formação de PAH, podem estar ocorrendo no afterburner.



—■— Forno Primário

—●— Forno Secundário

**Figura 40 – Quantidade total de PAH's emitida à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

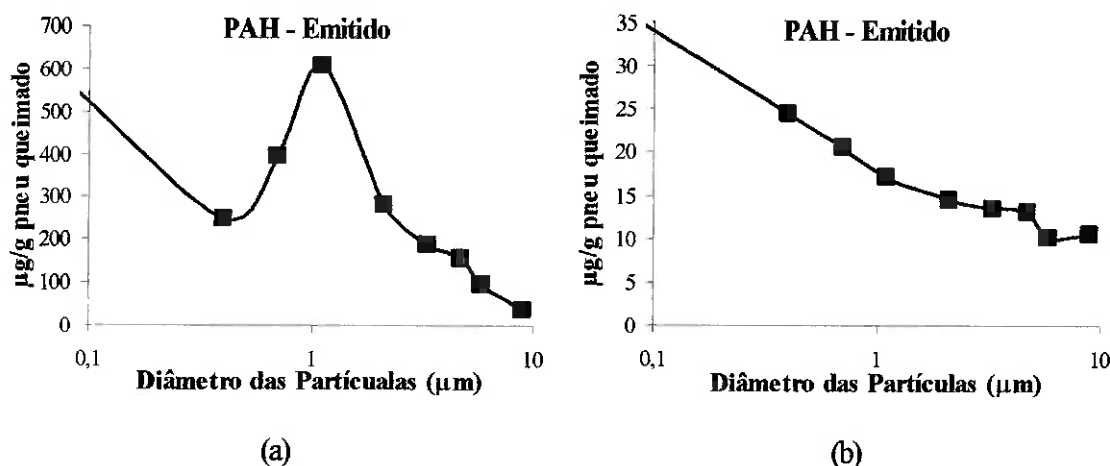
As emissões dos PAH's individuais são apresentadas no Anexo Os compostos que apresentaram as emissões mais significativas foram: naftaleno, fenantreno, acenaftaleno, fluoranteno, pireno, indeno, bifenil, metilnaftaleno, fluoreno, acefenantrileno, benz[a]antraceno, ciclopenta[cd]pireno, antraceno, benzo[a]pireno, acenafteno e benzo[b]fluoranteno. À saída do forno primário, foi observado que as emissões de naftaleno foram as maiores, muito mais alta que a de fenantreno que foi comparável com as de acenaftaleno. Estes foram seguidos por fluoranteno, pireno e indeno que foram comparáveis. As emissões de bifenil foram ainda menores cerca de 2 – 4 vezes as de fenantreno, mas comparáveis as de metilnaftaleno, fluoreno, acefenantrileno, benz[a]antraceno, ciclopenta[cd]pireno e antraceno. As emissões de benzo[b]fluoranteno foram ainda menores, de maneira que foram cerca de duas ordens de magnitude inferiores às do naftaleno.

A redução nas emissões de PAH's devido ao tratamento no afterburner é evidente. Quase todos PAH's apresentaram a tendência geral mostrada na Figura 40. Porém, enquanto o naftaleno, responsável pela maior parte das emissões de PAH do afterburner, foi reduzido por quase um fator de dois, a redução de alguns compostos no afterburner foi ainda mais expressiva. Por exemplo, compostos perigosos à saúde tal como: ciclopenta[cd]pireno, e benzo[a]pireno desapareceram do efluente do

afterburner na maioria dos experimentos.

*Distribuição de Tamanho do Material Particulado: Análise de PAH*

A análise da soma dos PAH's (PAH Total) condensados no material particulado coletado em cada fase do impactor mostrou um comportamento de emissão semelhante à emissão de particulados. Os PAH's condensados responderam por 1 - 2% da massa da fuligem em todas as faixas de tamanho. À saída do forno primário foi observada uma distribuição de tamanho onde se nota um pico de emissão de partículas com diâmetro da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , enquanto à saída do afterburner a quantia de PAH condensado nas partículas diminuiu monotonicamente com o aumento do tamanho de partícula. O fato de haver partículas menores associadas com quantias maiores de PAH condensado, pode ser explicado com o fato de que tais partículas têm área de superfície mais alta. DURLAK et al. [118] observavam um comportamento semelhante. Para o PAH adsorvido a eficiência de destruição aparece ser mais alta no afterburner, ou seja, uma eficiência de mais de 90%, ver Figura 41.



**Figura 41 – Perfis de PAH total condensado sobre o material particulado nos estágios do impactor, à saída do (a) Forno Primário e do (b) Forno Secundário, Ambos operados à 1000°C.**

Balanco de carbono

Para a avaliação da coerência deste procedimento experimental, a avaliação do balanço de carbono representa uma ferramenta importante.

Tendo-se por base que o teor de carbono no reagente (pneu) é dado na Tabela 20, ou seja  $C_R = 874$  mg/g de pneu queimado. O carbono presente no

reagente pôde ser calculado usando-se as análises químicas dos pedaços de pneu e do resíduo (coque) e assumindo-se que o teor de carbono nos PAH e nos particulados é de 90 e 99%, respectivamente, portanto:

$$C_P = \sum E_i \cdot \%C_i \quad (21)$$

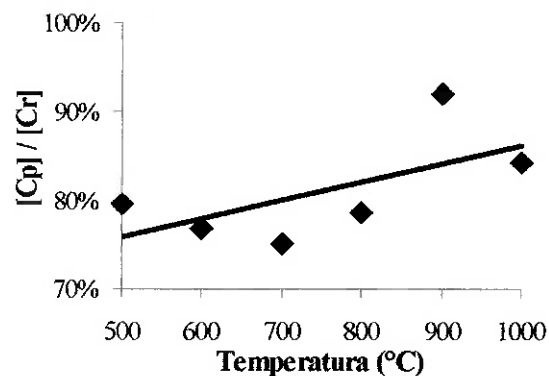
Onde:  $C_P$  = Teor de carbono nos produtos, mg/g;

$E_i$  = Quantidade emitida de  $i$ , mg/g;

$\%C_i$  = Teor de carbono em  $i$ , %;

$i$  = Relativo às emissões de  $CO_2$ ,  $CO$ , PAH e Material Particulado.

As análises à saída de ambos os fornos dá a quantia de carbono presente nos produtos da reação de combustão. A soma do conteúdo de carbono no  $CO$ ,  $CO_2$ , PAH's e no material particulado conduziram a um balanço de carbono superior a 81% com uma tendência crescente com a temperatura do forno primário, ver Figura 42.



**Figura 42 – Relação entre o teor total de carbono contido nos produtos e nos reagentes, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do afterburner foi mantida em 1000°C.**

Hidrocarbonetos leves, não levados em conta, e possíveis perdas durante a coleta e preparação das amostras são fontes prováveis de erro.

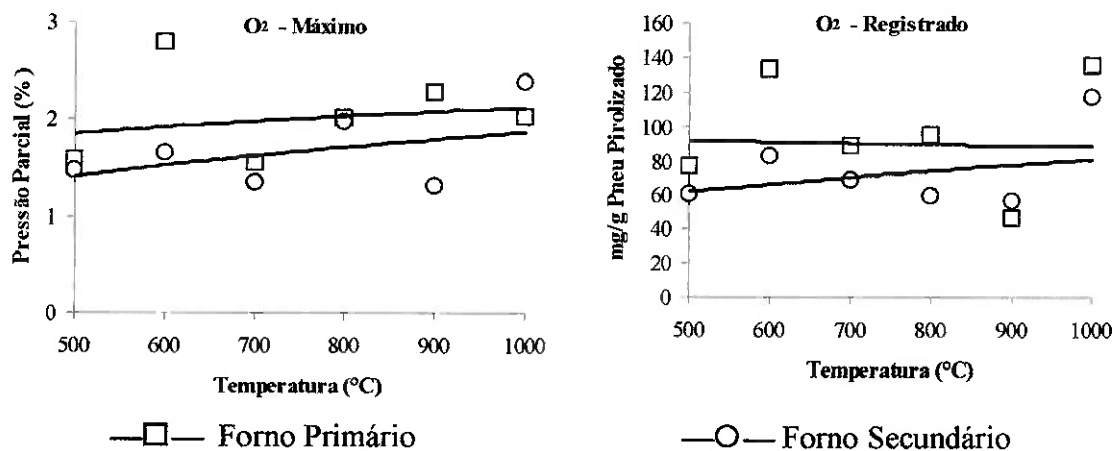
### **Ensaio de Pirólise**

Após a introdução das partículas de pneu no forno observam-se duas etapas distintas no ensaio. Na primeira, as partículas de pneu são apenas aquecidas até a temperatura de início da pirólise, o tempo de duração desta fase variou de cerca de 3 min para os ensaios a 500°C e cerca de 20 s para

os ensaios a 1000°C. Na segunda, a pirólise propriamente dita, inicia-se a volatilização dos produtos da pirólise. Através da análise térmica destes pneus foi possível, em um estudo prévio, identificar que esta fase de volatilização ainda pode ser dividida em duas reações que se apresentam sobrepostas: as reações de pirólise do SBR e NR [11].

Durante a pirólise, se forma uma fumaça amarelada que se tornou mais escura à medida que a temperatura de ensaio aumentou, chegando a uma cor castanho escuro. A duração desta etapa foi de ~7 min (500°C) a cerca de 1 min (1000°C). Nessa etapa a produção de voláteis aumenta gradativamente atingindo um máximo e em seguida decrescendo até sua extinção. Após esse período resta sobre o cadinho apenas carvão. Este mesmo comportamento é observado nos perfis dos gases monitorados. Através da integração destas curvas foi obtida a quantidade produzida.

Nota-se que a curva referente ao oxigênio apresenta uma defasagem de tempo em relação às demais curvas. Isto se deve em razão de o oxigênio não ser produto da reação e sim ser introduzido devido à abertura do forno. Essa pequena quantidade de oxigênio introduzida no forno, menos de 3% (ver Figura 43), não prejudica a pirólise, já que essa só se inicia depois de decorrido certo tempo. Como apresentado na análise térmica destes pneus teores de oxigênio de até 2% não alteram significativamente as reações de pirólise, ver Figura 20. Entretanto uma parte do oxigênio reage ao longo de sua passagem pelo segundo forno.

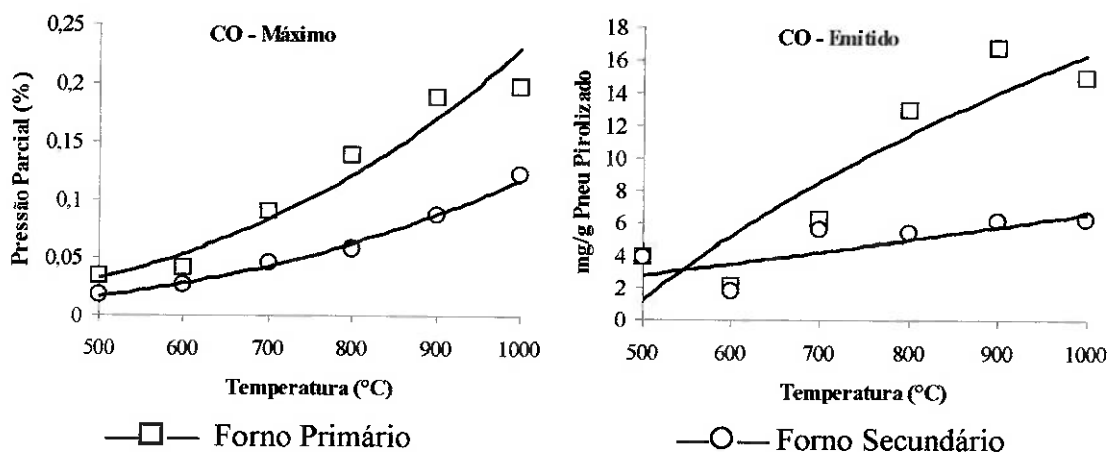


**Figura 43 - Fração e quantidade de oxigênio registrado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**



### Comportamento das Emissões inorgânicas

As pressões parciais de CO foram tipicamente abaixo de 0,25% mais de uma ordem de grandeza menor que as emissões encontradas durante a combustão de pneus (ver Figura 44). Em um trabalho prévio, sob condições semelhantes, as pressões parciais de CO durante a combustão, foram sempre inferiores a 3,3 %. Apesar das pressões parciais de CO atingirem níveis compatíveis aos da combustão a quantidade emitida foi cerca de 60% menor <sup>[119]</sup>. Nota-se da Figura 44 a acentuada influência da temperatura nas emissões de CO. Nota-se ainda a significativa influência do tempo de residência a 1000°C. A carência de oxigênio na atmosfera do forno é a principal responsável por essa diminuição na emissão de CO. A presença de CO se deve basicamente à presença de oxigênio na composição do pneu.

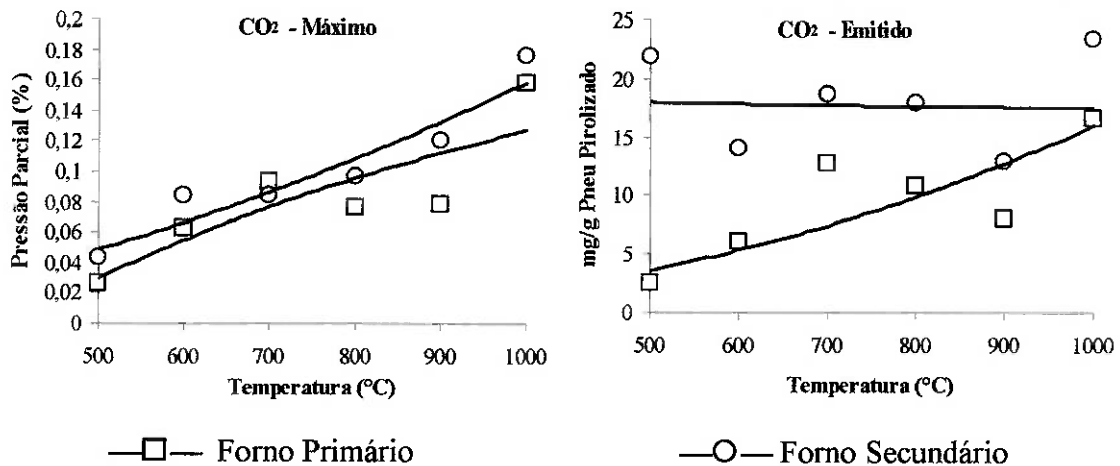


**Figura 44 – Pressão Parcial e quantidade emitida de CO à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

A carência de oxigênio é mais bem percebida na análise das emissões de CO<sub>2</sub>. A formação de CO<sub>2</sub> requer maiores pressões parciais de oxigênio do que a formação de CO. Esse fato pode ser comprovado pela menor formação de CO<sub>2</sub> no processo, ou seja, mais de duas ordens de grandeza inferior, ao observado em combustão, tanto na quantidade produzida como nas pressões parciais atingidas <sup>[119]</sup>.

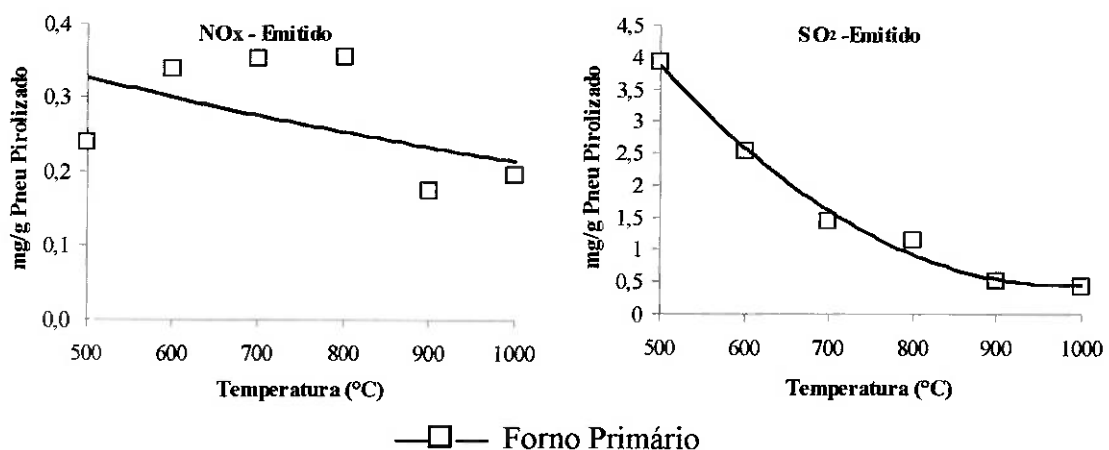
A residência dos gases a 1000°C provocou uma sutil variação nas pressões parciais máximas de CO<sub>2</sub>. A forte influência do forno secundário na quantidade de CO<sub>2</sub> emitida se deve mais propriamente a temperatura deste

forno do que ao tempo de residência dos vapores a alta temperatura, já que à medida que a temperatura do forno primário se aproxima de 1000°C as emissões de ambos os fornos tendem a se igualar.



**Figura 45 - Pressão Parcial e quantidade emitida de  $CO_2$  à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

As emissões de  $NO_x$  e  $SO_2$  foram ambas consideradas baixas [12]. Trabalhos anteriores mostraram que a maior parte do nitrogênio e do enxofre presente no pneu permanece no carvão e nas cinzas [72,119].

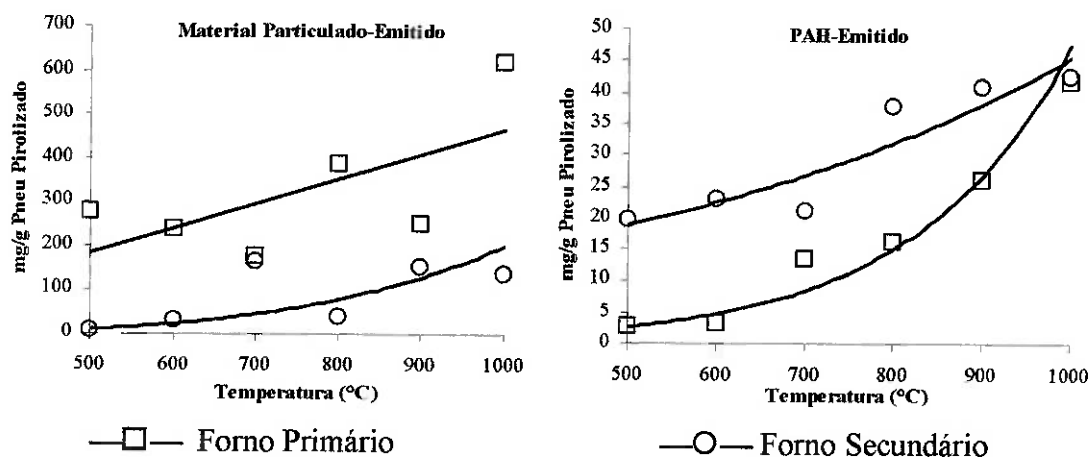


**Figura 46 - Quantidade emitida de  $NO_x$  e  $SO_2$  à saída do forno primário, para diferentes temperaturas (500-1000°C).**

Diferente das demais, apenas nas emissões de  $NO_x$  e  $SO_2$  se observa uma diminuição da quantidade emitida em função da temperatura. Este comportamento pode estar relacionado ao tempo necessário para a formação deste gás, já que o tempo de ensaio diminui quase uma ordem de grandeza entre as temperaturas de 500 e 1000°C.

### Comportamento das Emissões de Material Particulado e PAH's

A emissões de particulados e/ou óleos também apresentam um aumento de sua emissão com o aumento da temperatura (ver Figura 47), porém o maior destaque deve ser dado a forte diminuição desta emissão em função do aumento do tempo de residência a alta temperatura, que provocou uma diminuição em mais de duas ordens de grandeza.



**Figura 47 – Quantidade emitida de Particulados e PAH à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

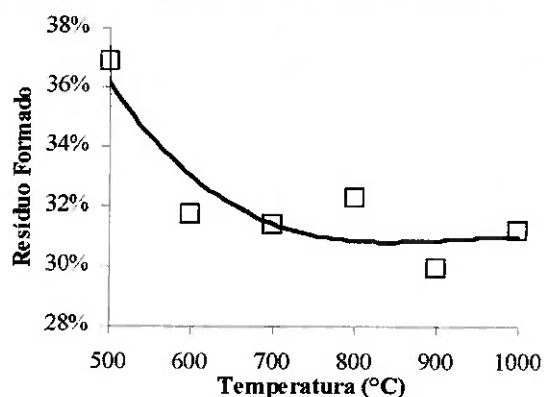
As emissões cumulativas de todos os PAH's semi-voláteis analisados são apresentados na Figura 47. O forno secundário provocou uma diminuição nas emissões de PAH's, tal fato pode ser explicado pela diminuição da emissão de particulados, isto é, à medida que parte do óleo presente nos particulados atinge o segundo forno, estes passam pelo processo de pirólise formando mais PAH's. Nota-se ainda que a quantidade de PAH's emitidos durante a pirólise é cerca de uma ordem de grandeza superior à verificada durante a combustão.

Nota-se que os compostos de menor massa molar e menor número de anéis apresentam maiores emissões enquanto os compostos mais pesados e com mais anéis são menos expressivos, essa diferença é de mais de duas ordens de grandeza entre o naftaleno e o 1-Metilnaftaleno e quase duas entre o 1-Metilnaftaleno e o Dibenz[*a,j*]antraceno, ver Anexo.

### Formação de Coque

O resíduo sólido formado variou com as condições de pirólise. Os resultados mostraram que há uma diminuição da formação de resíduo

(coque) com o aumento da temperatura de ensaio. Isto se deve a facilitação das reações de pirólise que promovem a formação de maior quantidade de material volátil, ver Figura 48. Nota-se ainda há uma menor formação de coque que a obtida nos ensaios de TG, cerca de 2% inferior para temperatura de 1000°C. Isto se deve a um aumento de cerca de duas ordens de grandeza na velocidade de aquecimento sofrido pelos pedaços de pneu após sua introdução no forno pré-aquecido.

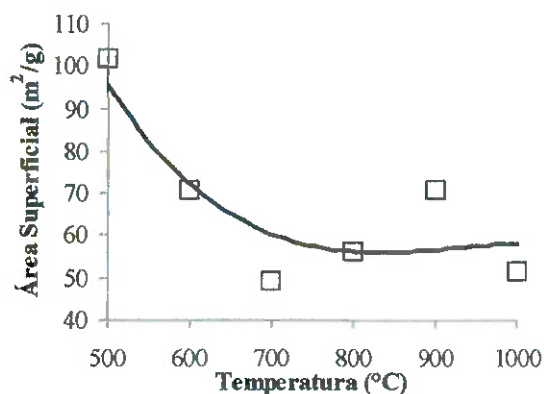


**Figura 48 – Porcentagem de resíduo (coque) formado durante o processo de pirólise, em função da temperatura do forno primário.**

A avaliação da superfície específica dos coques formados nos experimentos de combustão foi em torno de  $74 \text{ m}^2/\text{g}$  e praticamente não apresentou uma variação em relação à temperatura do forno, o que sugere um controle pela temperatura da chama formada logo acima dos pedaços de pneu. Já para os ensaios de pirólise nota-se um decréscimo da superfície específica com o aumento da temperatura do forno primário, ver Figura 49. Este comportamento, ainda que aparentemente contraditório, tem sua explicação no procedimento experimental adotado. O tempo de ensaio variou de cerca de 7 min (a 500°C) a 1 min (a 1000°C), o que por sua vez reflete um aumento na velocidade de aquecimento da amostra, com isso nas temperaturas mais altas não houve tempo para o total desenvolvimento de microporos.

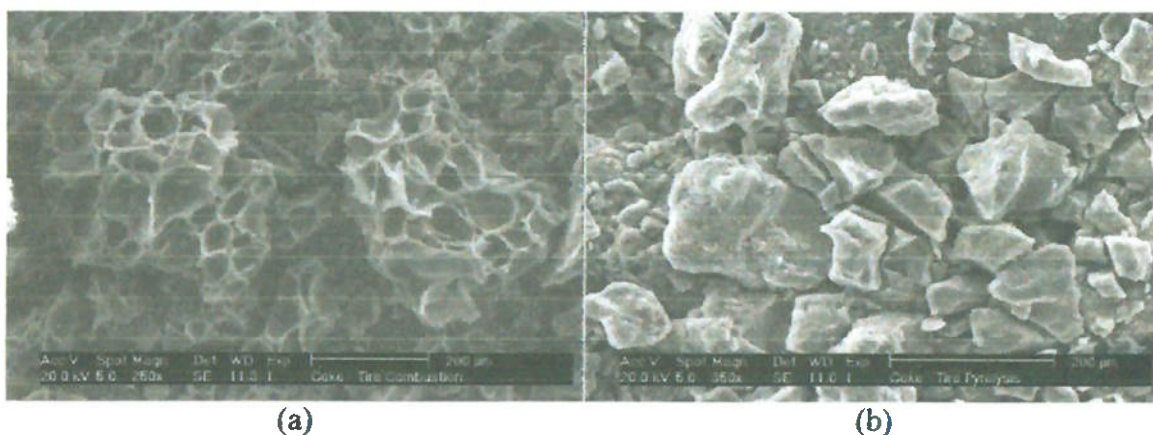
A microestrutura do coque formado é mostrada na Figura 50. Nota-se a formação de macroporos durante o processo de combustão, isto se dá devido às altas temperaturas atingidas pela superfície dos pedaços de pneu durante a combustão que pode levar a uma sinterização parcial. LEVENDIS e

colaboradores [73,120], estudando a temperatura da chama da combustão de pneu pulverizado e outros polímeros, observaram que a superfície da partícula atingia temperaturas da ordem de 2200 a 2400 K, para uma temperatura dos gases do forno pouco superior as utilizadas nestes experimentos (1177°C).



**Figura 49** – Área superficial do coque gerado durante o processo de pirólise, em função da temperatura do forno primário.

Os ensaios de pirólise por sua vez não apresentam esta morfologia de macroporos, como pode se observar na Figura 50b. este fato sugere que há uma predominância de meso e microporos, devido principalmente a temperatura mais baixa da superfície dos pedaços de pneu, ou seja, no máximo de 1000°C.



**Figura 50** – Microestrutura do coque nos processos de pirólise e combustão do material volátil de pedaços de pneu. (a) combustão e (b)pirólise.

### Ensaio de Combustão Utilizando Filtragem a Quente

Estes experimentos seguiram a mesma metodologia apresentada, ou seja: amostras de 0,8g ensaiadas sob uma atmosfera composta apenas por

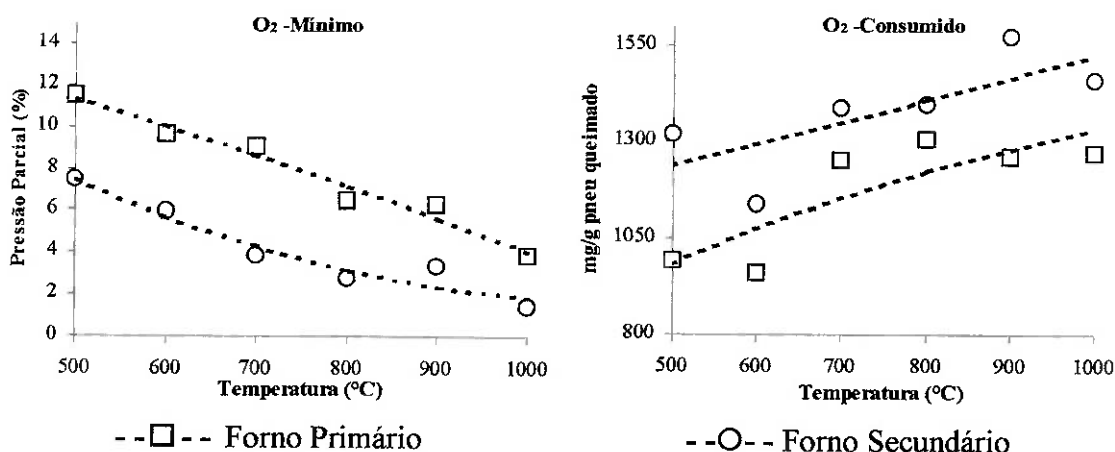
ar. Estes experimentos diferenciaram-se apenas pela colocação de um filtro cerâmico de carboneto de silício entre o Venturi e a saída do primeiro forno.

### Comportamento do Consumo de Oxigênio

Os dados obtidos pelo registro da quantidade de oxigênio presente nos gases de exaustão de ambos os fornos (ver Figura 51) mostraram que o consumo de oxigênio aumentou conforme aumentou a temperatura de trabalho do primeiro forno. Observa-se um aumento de cerca de 250 mg/g de pneu queimado entre os extremos de temperatura analisados. Um aumento de consumo semelhante pode ser também notado pela presença do afterburner.

A atmosfera do forno manteve condições para a oxidação dos voláteis gerados em todos os experimentos realizados (ver Figura 51a) já que a pressão parcial de oxigênio nos fornos nunca foi menor que 2%.

Comparando-se este processo com o anteriormente analisado, ou seja, sem a introdução do filtro cerâmico, nota-se um aumento no consumo de oxigênio e conseqüente diminuição da pressão parcial de oxigênio registrada. Este aumento foi mais pronunciado no primeiro forno, o que sugere uma oxidação dos produtos mais pronunciada acontecendo neste forno pela introdução do filtro cerâmico.



**Figura 51 - Fração e quantidade de oxigênio registrado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

### Comportamento das Emissões Inorgânicas

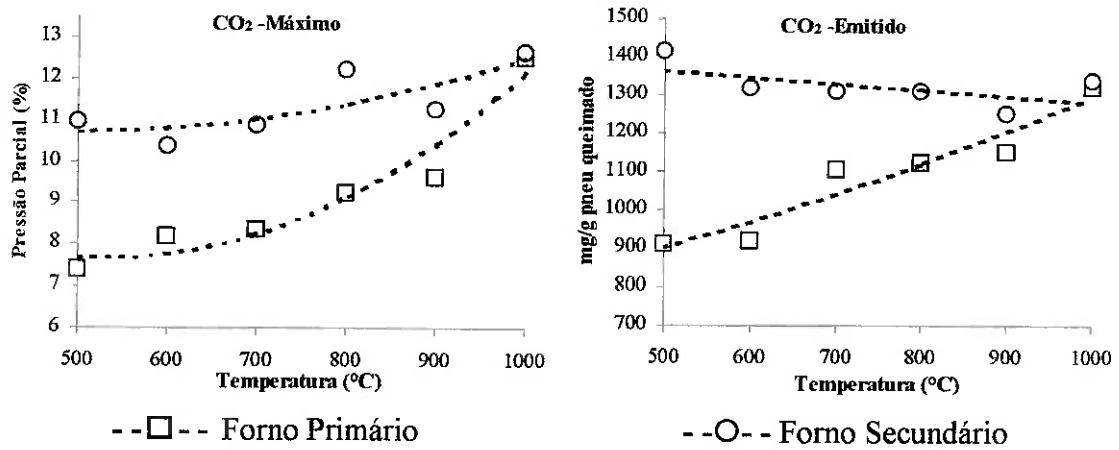
Houve um aumento expressivo da emissão de CO<sub>2</sub> pelo forno

primário com o aumento de sua temperatura, ver Figura 52. Este aumento de cerca de 50% elevou o nível de emissão do forno primário ao nível do forno secundário. Este fato indica que, a altas temperaturas, a combustão é realizada em quase sua totalidade no forno primário e, apenas uma oxidação complementar se dá no afterburner.

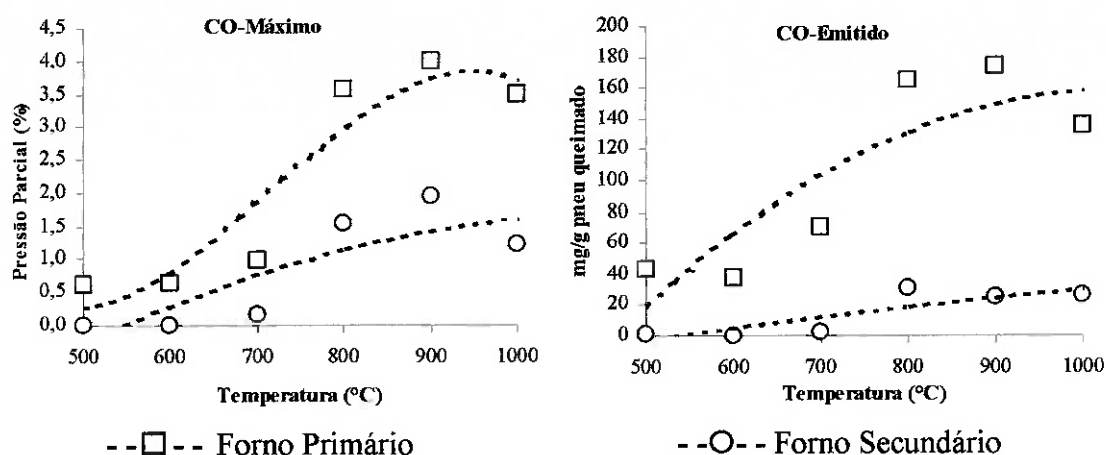
O processo realizado sem o filtro cerâmico apresentou níveis menores de emissão, sendo observado para este caso um aumento de cerca de 50% nas emissões do forno primário a temperatura de 1000°C e cerca de 12,5% para o forno secundário sob mesmas condições.

O afterburner foi bastante eficaz na redução das emissões de CO conforme pode ser visto na Figura 53. Em temperaturas mais elevadas do forno primário, reduções superiores a 85% foram observadas.

Entretanto, nota-se um aumento expressivo das emissões de CO pela introdução do filtro cerâmico. Este aumento foi maior para as emissões do primeiro forno, chegando até cerca de duas a três vezes a quantidade emitida pelo forno primário sem a introdução do filtro, nas condições de mais alta temperatura. As condições de emissão do forno secundário comparadas apresentaram-se bastante semelhantes.



**Figura 52 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO<sub>2</sub> à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

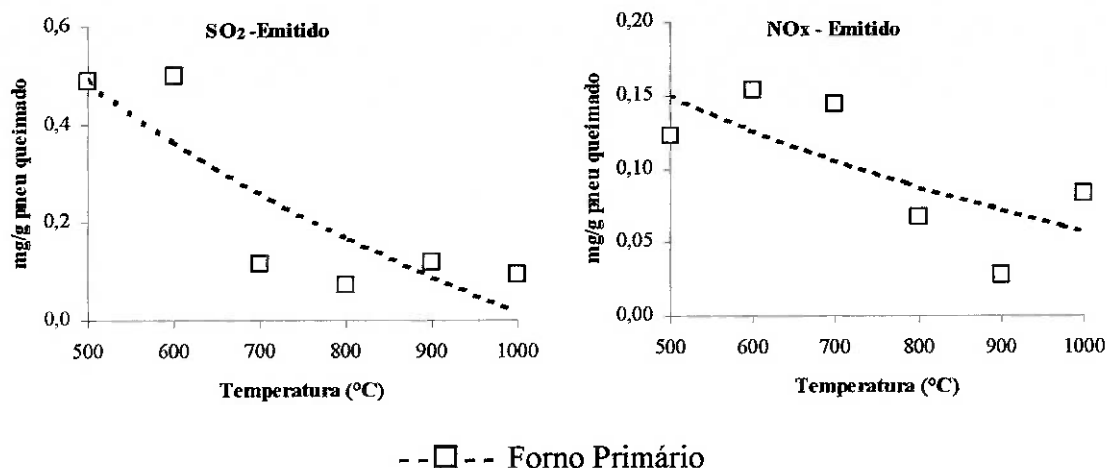


**Figura 53 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

A emissão de  $\text{SO}_2$  mostrou uma diminuição de cerca de cinco vezes a registrada a baixas temperaturas, ver Figura 54. Isto se deve a um menor tempo de duração de chama durante a combustão, também indicado pela diminuição da pressão parcial mínima de  $\text{O}_2$ , ver Figura 51. À medida que menos oxigênio está disponível com o aumento da temperatura, menos  $\text{SO}_2$  se forma. Novamente estas emissões têm sido genericamente consideradas baixas, entretanto o uso do filtro cerâmico inconvenientemente levou a um aumento da emissão de  $\text{SO}_2$ . No filtro, à medida que o material particulado é coletado e sofre combustão uma quantidade adicional de  $\text{SO}_2$  é formada, especialmente a baixas temperaturas onde há maior oferta de oxigênio, já que devido ao processo de vulcanização este material apresenta enxofre.

A emissão de  $\text{NO}_x$  mostrou uma diminuição de cerca de três vezes a registrada a baixas temperaturas (ver Figura 54). Apesar de novamente estas emissões terem sido genericamente consideradas baixas, a comparação com o processo anterior mostra que a introdução do filtro cerâmico proporcionou uma redução importante da emissão de  $\text{NO}_x$  [72,119]. Tal fato sugere que um efeito de requeima (reburning) deve estar ocorrendo no filtro. Nestes experimentos, o material particulado coletado no filtro age como um combustível adicional formando uma zona de requeima. Quanto mais alta a temperatura mais eficiente o efeito de requeima se torna, ver Figura 54.



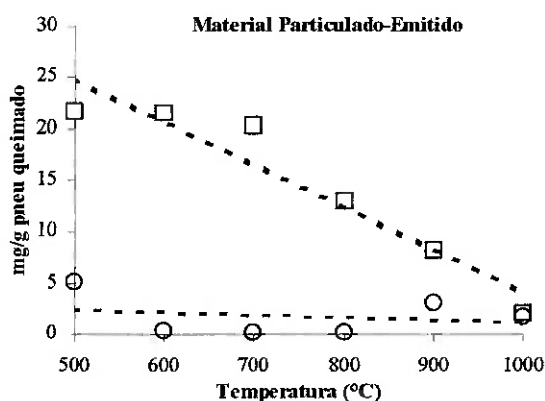


**Figura 54 - Quantidade emitida de  $SO_2$  e  $NO_x$  à saída do forno primário, a diferentes temperaturas (500-1000°C).**

#### Comportamento das Emissões de Material Particulado

A principal emissão afetada pela introdução do filtro cerâmico foi, sem dúvida, a de material particulado. A emissão do primeiro forno foi reduzida pelo simples aumento da temperatura em mais de 85% a apresentada nas temperaturas mais baixas de ensaio, ver Figura 55. A emissão do afterburner foi aproximadamente constante ao redor de 3 mg por grama de pneu efetivamente queimado.

Esta redução se torna ainda mais expressiva na comparação com o método sem o uso do filtro cerâmico, onde reduções superiores a 99% foram obtidas pela combinação do filtro cerâmico e do afterburner.



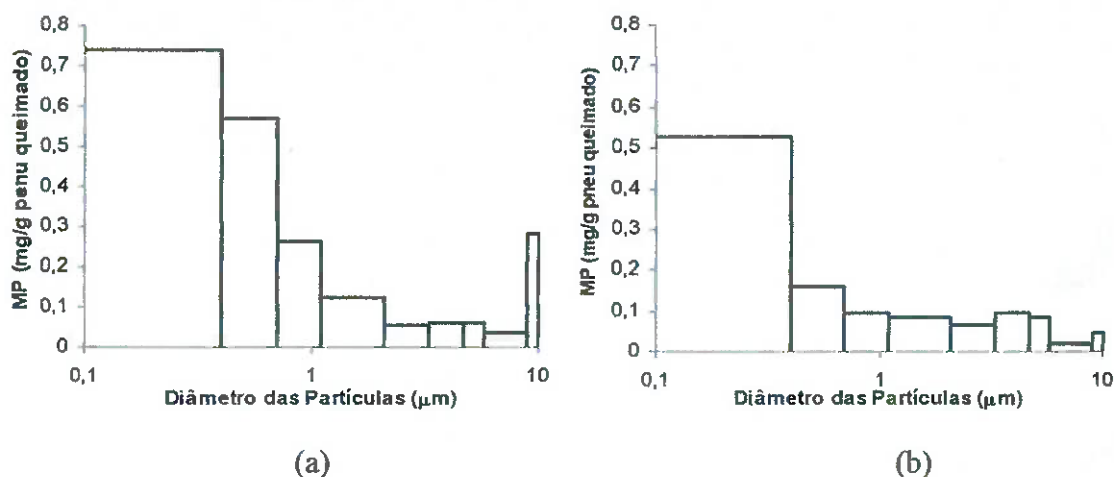
--□-- Forno Primário

--○-- Forno Secundário

**Figura 55 - Quantidade emitida de Material Particulado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

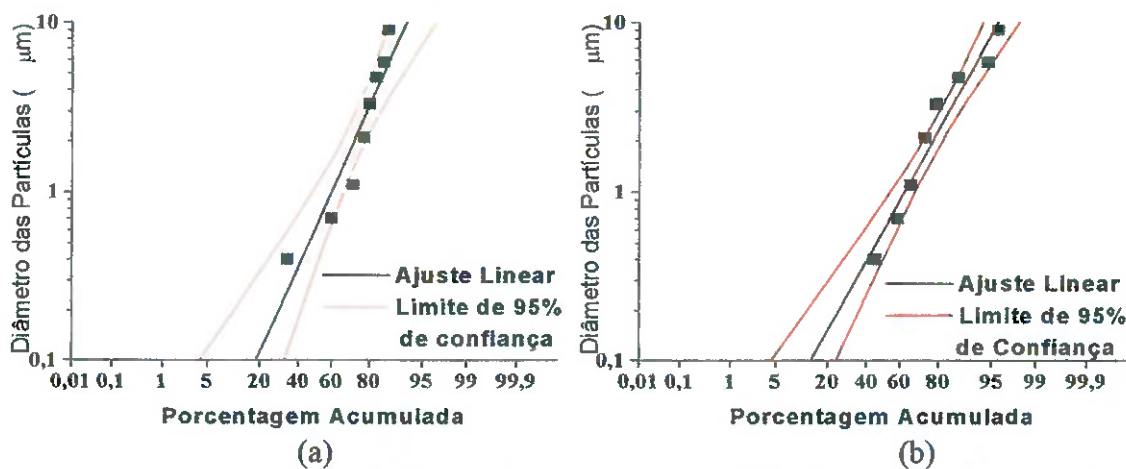
### *Distribuição de Tamanho do Material Particulado*

A distribuição de tamanho do material particulado mostrou que parte das emissões, ainda que em quantidade muito inferior ao processo sem o uso do filtro cerâmico, ainda pertence ao grupo de maior dano a saúde, isto é, estão abaixo de  $1,1 \mu\text{m}$  e podem atingir até o nível alveolar do sistema respiratório, ver Figura 56.



**Figura 56 - Distribuição de tamanho do material particulado emitido coletado à saída do forno primário(a) e do secundário(b), ambos a  $1000^{\circ}\text{C}$ .**

Semelhantemente ao ocorrido no processo sem a utilização do filtro cerâmico, o intervalo de distribuição do tamanhos das partículas também foi alterado, tornando-se mais estreito, já que o tamanho médio das partículas se manteve quase que inalterado, isto é, de  $0,60 \mu\text{m}$  e  $0,59 \mu\text{m}$  para o primeiro e segundo forno respectivamente (Figura 57).

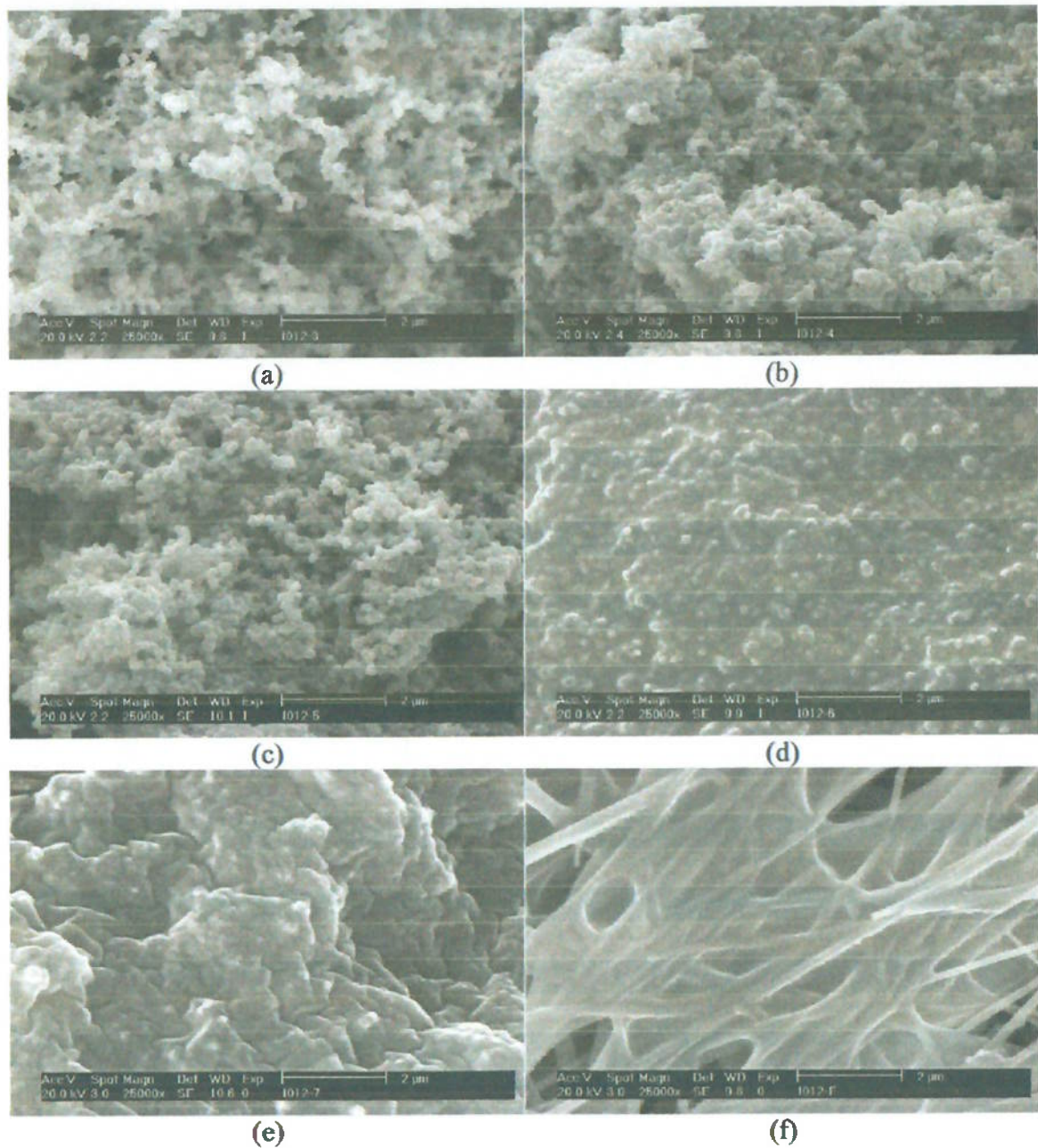


**Figura 57 - Ajuste da distribuição de tamanho do material particulado emitido à saída do (a) forno primário e do (b) forno secundário, por uma distribuição Gausseana.**

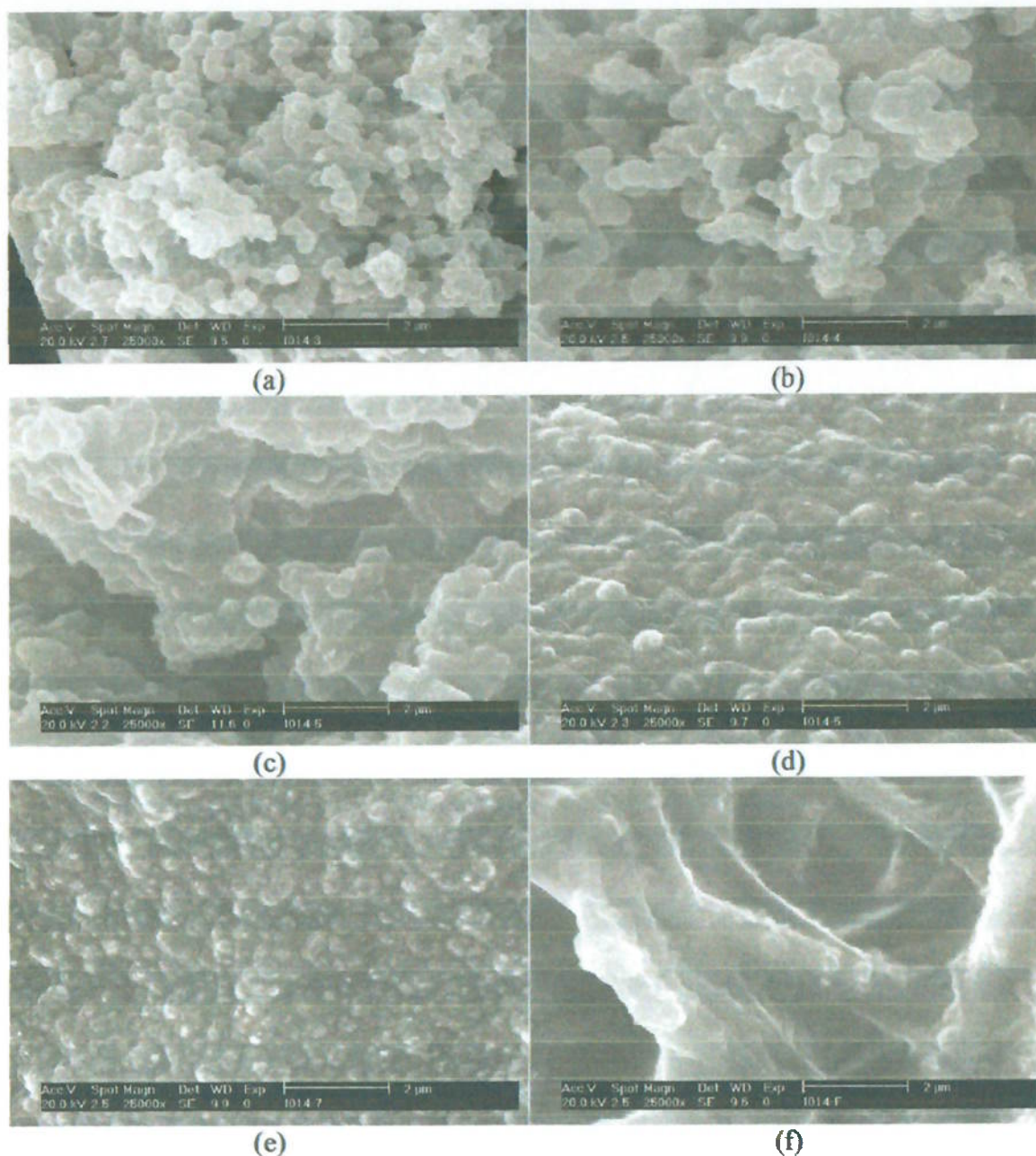
Este comportamento sugere que a atuação do afterburner sobre o material particulado se dá pela oxidação mais pronunciada dos aglomerados de menor diâmetro médio e pelo desmantelamento dos maiores aglomerados.

A análise da microestrutura deste material particulado coletado nos estágios do impactor apresenta algumas diferenças entre os efluentes do primeiro e do segundo forno (Figura 58 e Figura 59). As esferas de fuligem no material do primeiro forno apresentam um diâmetro de  $210 \pm 36$  nm, que é similar ao observado sem o uso do filtro cerâmico. Este fato era esperado, já que, apenas aglomerados são retidos pelo filtro e não esferas isoladas.

As esferas de fuligem provenientes do afterburner apresentaram um diâmetro maior, de  $390 \pm 100$  nm. Este aumento está aparentemente associado a um aumento na porcentagem de óleo presente no material particulado, já que o óleo é menos retido pelo filtro que o material sólido. A presença de óleo também foi observada nos três primeiros estágios do impactor, à saída de ambos os fornos. A análise das amostras coletadas nos três últimos estágios e no filtro do impactor, não mostra mais um material formado de esferas de fuligem e sim um material semelhante a um material gelatinoso. Isto sugere que as esferas de fuligem foram cobertas por uma camada de óleo tornando-as maiores ao MEV.



**Figura 58 – Microestrutura do material particulado da combustão com filtragem a quente de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno primário. (a) a (e) Estágios 3 a 7; (f) Filtro.**

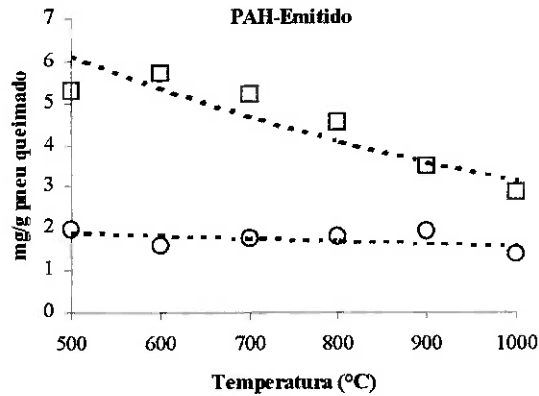


**Figura 59 – Microestrutura do material particulado da combustão com filtragem a quente de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno secundário. (a) a (e) Estágios 3 a 7; (f) Filtro.**

#### Comportamento das Emissões de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Observou-se também uma redução da quantidade emitida de PAH's pelo aumento da temperatura do forno primário nas emissões registradas nas saídas de ambos os fornos, ver Figura 60. Este comportamento é muito semelhante ao apresentado sem o uso do filtro cerâmico, porém esta emissão é cerca de 33% superior sem a presença do filtro cerâmico ao longo de toda a faixa de temperaturas estudadas à saída do forno primário. O

afterburner parece não ter seu comportamento afetado pelo filtro. Este fato sugere, mais uma vez, que reações simultâneas, como, oxidação e formação de PAH, podem estar ocorrendo no afterburner.



--□-- Forno Primário

--○-- Forno Secundário

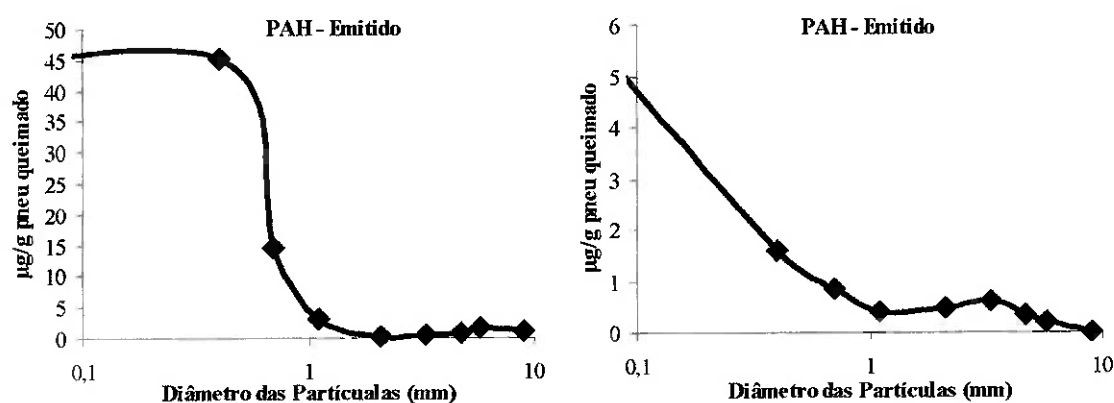
**Figura 60 - Quantidade emitida de PAH's à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

Os PAH's individuais são apresentados no Anexo. De maneira geral, como apresentado na Figura 60, apresentaram uma diminuição da emissão pelo uso do filtro cerâmico. Alguns PAH's apresentaram uma redução mais pronunciada, como é o caso de: acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, acefenantrileno e pireno. Outros PAH's apresentaram um expressivo aumento, como: benzotiofeno e antraceno. No afterburner o comportamento da maioria dos PAH's não sofreu diferenças significativas em relação ao apresentado no processo de combustão simples. Exceções são: as emissões de naftaleno que aumentaram com o aumento da temperatura do forno primário e as emissões de bifenil, fenantreno, fluoranteno, acefenantrileno e pireno. Entretanto o comportamento destes PAH's, exceto o bifenil, parece ser muito mais influenciado pelo forno primário que propriamente pelo afterburner.

#### Distribuição de Tamanho do Material Particulado: Análise de PAH

A análise da soma dos PAH's coletados sobre o material particulado em cada estágio do impactor mostrou uma drástica redução na comparação com o processo sem o uso do filtro cerâmico. Esta redução foi mais significativa para as partículas com diâmetro superior a 1  $\mu\text{m}$ , com uma redução máxima para partículas com diâmetro ao redor de 2  $\mu\text{m}$  tanto para o

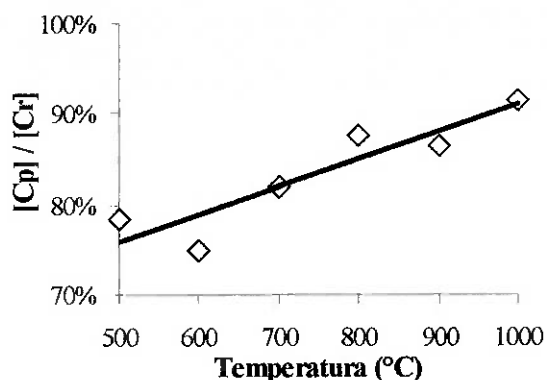
forno primário quanto para o afterburner. O fato das partículas menores estarem associadas a uma quantidade maior de PAH's pode ser explicado devido ao fato que tais partículas apresentam maior superfície específica. DURLAK et al. <sup>[118]</sup> obtiveram resultados semelhantes no estudo da fuligem da combustão de poliestireno. Para os PAH's adsorvidos a eficiência de destruição/oxidação foi muito maior que sem a utilização do filtro cerâmico, isto é, uma redução superior a 99% sobre os valores anteriores, ver Figura 61.



**Figura 61 – Perfis de PAH total condensado sobre o material particulado nos estágios do impactor, à saída do (a) Forno Primário e do (b) Forno Secundário, Ambos operados à 1000°C.**

#### Balanço de carbono

A soma do conteúdo de carbono no CO, CO<sub>2</sub>, PAH's e no material particulado conduziram a um balanço de carbono superior a 83% com uma tendência crescente com a temperatura do forno primário, ver Figura 62. O balanço de carbono do processo usando o filtro cerâmico mostrou sempre uma maior quantidade de carbono nos produtos, especialmente na emissão de CO<sub>2</sub>.



**Figura 62 – Relação entre o teor total de carbono contido nos produtos e nos reagentes, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do afterburner foi mantida em 1000°C.**

Pode-se apreender do conjunto de alterações nas emissões que a introdução do filtro cerâmico propiciou um favorecimento do processo de combustão. Propiciando uma melhor combustão dos produtos gerados e portando diminuindo os impactos ambientais da combustão.

### **Ensaio Combinados de Pirólise e Combustão**

Esta série de experimentos seguiu a mesma metodologia das demais, porém estes experimentos diferenciaram-se pela variação da composição da atmosfera dos fornos. Nesta série de experimentos o arranjo do equipamento foi modificado a fim de se obter uma atmosfera de nitrogênio sobre a amostra (forno primário) provocando a pirólise da mesma e em seguida a combustão dos voláteis gerados, pela introdução de oxigênio no Venturi. O balanço de nitrogênio e oxigênio foi feito de maneira a se manter condições semelhantes de atmosfera no segundo estágio, em relação ao processo de combustão.

Observou-se nesta série uma mudança no comportamento da chama formada durante a combustão. Esta chama mostrou um aspecto de chama de pré-mistura, o que provocou uma redução muito significativa nas emissões tanto de PAH quanto de material particulado.

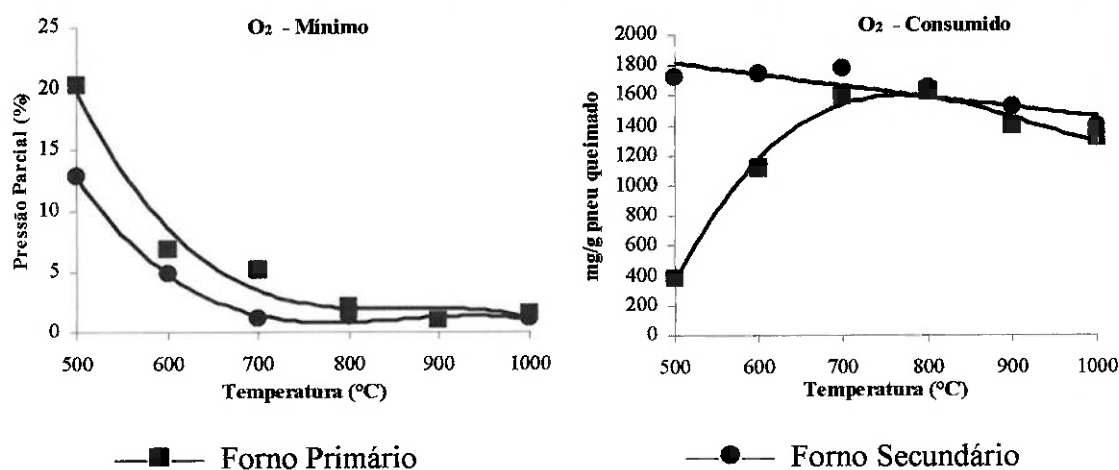
### **Comportamento do Consumo de Oxigênio**

A quantidade de oxigênio presente nos gases de exaustão de ambos os fornos (ver Figura 63b) apresentou um comportamento bastante



diferenciado das demais séries realizadas. O consumo de oxigênio pelo forno primário sofre um expressivo aumento entre as temperaturas de 500 a 700 °C depois praticamente se estabiliza. Já no forno secundário a um decréscimo do consumo a uma velocidade aproximadamente constante. Nota-se a partir dos 700°C uma estabilização do comportamento do forno.

Apesar de um aumento do consumo em relação ao apresentado pela combustão simples, a atmosfera do forno ainda manteve condições para a oxidação dos voláteis gerados em todos os experimentos realizados, já que a pressão parcial de oxigênio nos fornos nunca foi menor que 1%, ver Figura 63a.



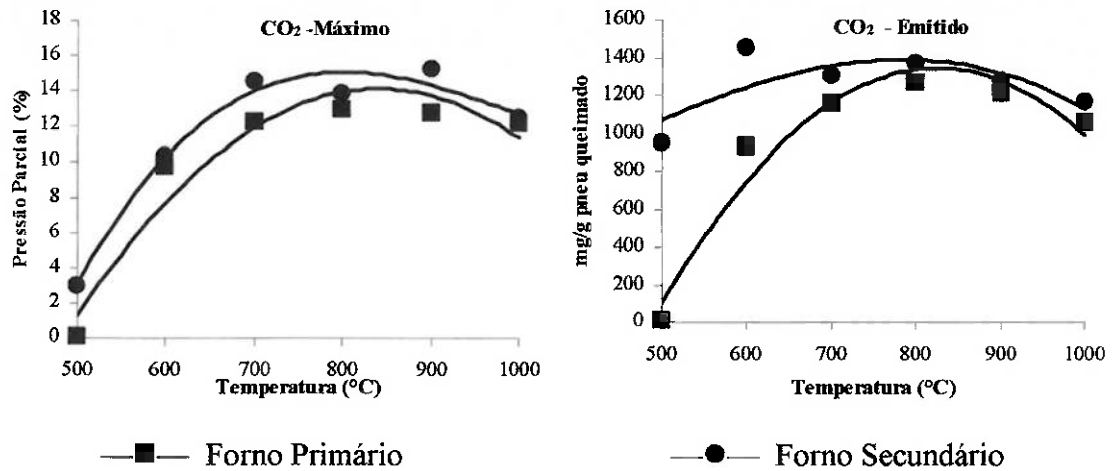
**Figura 63 - Fração e quantidade de oxigênio registrado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

#### Comportamento das Emissões Inorgânicas

As emissões de CO<sub>2</sub> apresentaram um comportamento bimodal. Entre as temperaturas de 500 a 700°C observa-se um aumento na emissão de CO<sub>2</sub> que se praticamente se estabiliza entre 700 e 1000°C, ver Figura 64. O efeito do afterburner sobre as emissões é mais notado na primeira faixa de temperaturas, o que sugere uma evolução da eficiência da combustão dos voláteis à medida que a temperatura aumenta até que se atinja um regime de estabilidade observado nesta segunda faixa de temperaturas.

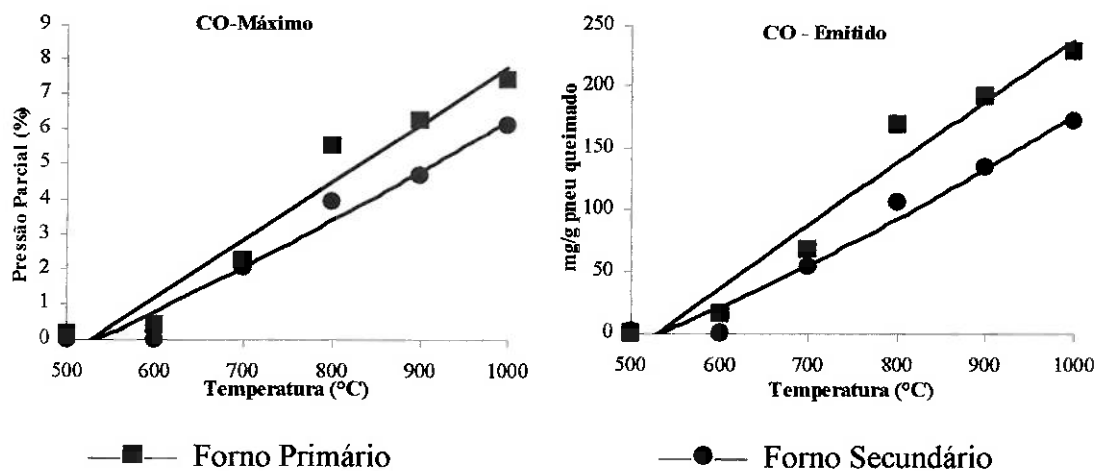
A comparação deste processo com os demais realizados mostra uma maior emissão de CO<sub>2</sub>. Esta emissão é cerca de 50% maior que a apresentada no processo de combustão em dois estágios na faixa de 700 a

1000°C.



**Figura 64 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO<sub>2</sub> à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

As emissões de CO não apresentaram um comportamento bimodal. Tanto as emissões do primeiro forno quanto do segundo apresentam um aumento monotônico, em relação à temperatura de trabalho do forno primário, ver Figura 65. O afterburner influenciou as emissões provocando uma redução de cerca de 25% nas emissões.



**Figura 65 - Pressão Parcial e quantidade emitida de CO à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

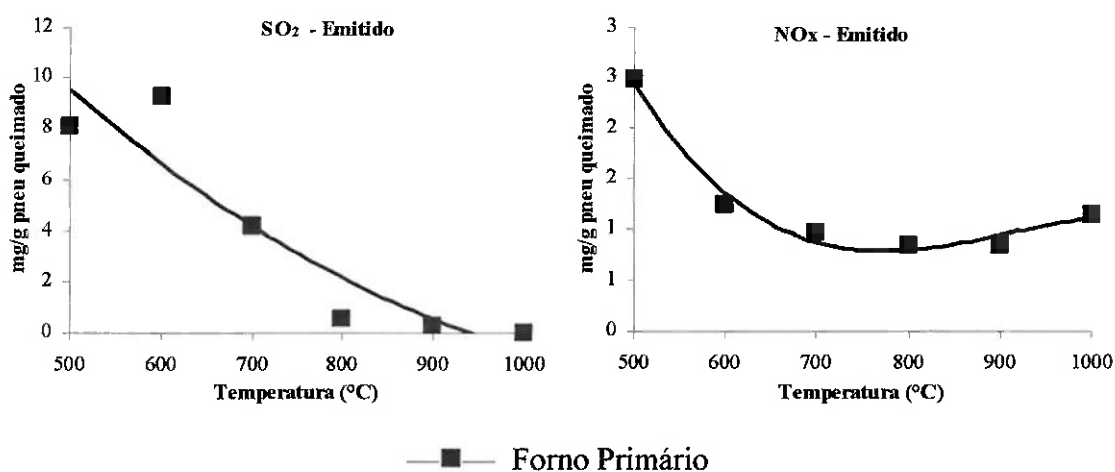
Comparando-se esta série de experimentos com o processo de combustão em dois estágios observa-se que há certa correlação nas emissões até a temperatura de 600°C. A partir desta temperatura o aumento da emissão observado nestes ensaios chega a superar em duas ordens de

grandeza as obtidas na combustão simples, para as mais altas temperaturas. Este aumento pode estar relacionado ao aumento da temperatura de chama.

A emissão de  $\text{NO}_x$  mostrou uma diminuição de cerca de duas vezes a registrada a baixas temperaturas (ver Figura 66). A comparação com o processo de combustão em dois estágios mostra aumento bastante pronunciado da emissão de  $\text{NO}_x$ , cerca de uma ordem de grandeza.

A emissão de  $\text{NO}_x$  esta diretamente condicionada a temperatura do processo, isto se deve, pois boa parte do  $\text{NO}_x$  formado é proveniente da reação do oxigênio e do nitrogênio provenientes do ar, ou neste caso, da mistura gasosa introduzida no forno, e, portanto tem sua formação controlada por fatores termodinâmicos. O acompanhamento da execução desta série de experimentos mostrou a formação de uma chama azulada a branca-azulada, muito semelhante à obtida na combustão de misturas de gases combustíveis e oxigênio ou ar. Nestes casos a temperatura de chama é tipicamente superior à obtida sem a pré-mistura.

Estes fatos sugerem que o aumento da emissão de  $\text{NO}_x$  está relacionado a este aumento da temperatura de chama bem como o de  $\text{CO}$ , já mencionado.



**Figura 66 - Quantidade emitida de  $\text{NO}_x$  à saída do forno primário, para diferentes temperaturas (500-1000°C).**

As emissões de  $\text{SO}_2$  apresentaram uma diminuição em cerca de três ordens de grandeza entre as temperaturas mais baixas e mais altas de operação do forno primário, ver Figura 66. Este comportamento parece

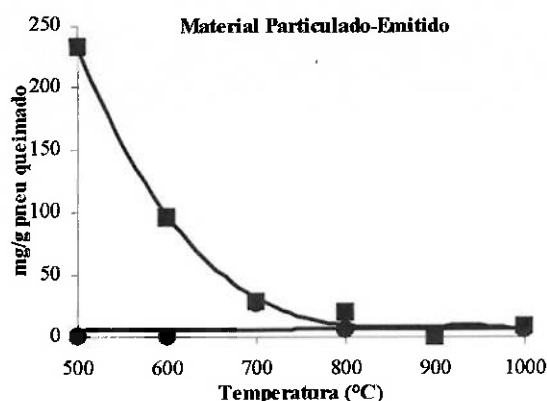
poder ser dividido em duas fases distintas. A primeira fase entre as temperaturas de 500 a 800°C onde se nota os maiores índices de emissão e a segunda entre 800 e 1000°C onde a emissão cai a valores muito menores.

Este comportamento quando comparado as emissões da combustão simples se torna mais claro, principalmente pelo fato da segunda fase apresentar níveis comparáveis de emissão de SO<sub>2</sub>. A primeira fase apresenta valores comparáveis aos obtidos durante os ensaios de pirólise, porém um pouco mais elevados.

#### Comportamento das Emissões de Material Particulado

A quantidade de material particulado coletado nos filtros dispostos à saída dos fornos demonstrou a temperaturas mais baixas de operação do forno primário uma diferença muito alta entre os dois fornos. À medida que a temperatura aumentou esta diferença, inicialmente cerca de duas ordens de grandeza maior, diminuiu a valores comparáveis a partir de 700°C. A análise visual do filtro revelou uma semelhança entre o aspecto final dos filtros coletados à saída do forno primário a 500 e 600°C com os obtidos nos experimentos de pirólise, o que sugere uma maior presença de óleos nestes casos. Isto explicaria a forte influência do afterburner na eliminação destas emissões, já que, a oxidação de fuligem requer tempos maiores de residência que a de óleos sob mesmas condições.

Os valores atingidos de emissão de material particulado devem ser analisados em separado para o primeiro e para o segundo fornos, na comparação com o processo de combustão em dois estágios. A emissão do afterburner é semelhante em ambos os casos, porém o forno primário apresenta um aumento cerca de duas ordens de grandeza à temperatura de 500°C, diminuindo a valores comparáveis a partir de 700°C.



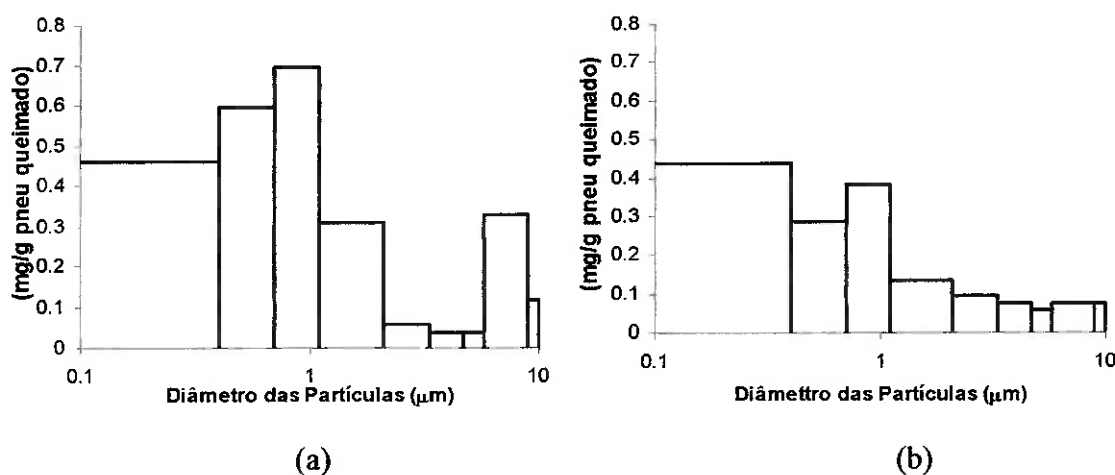
—■— Forno Primário

—●— Forno Secundário

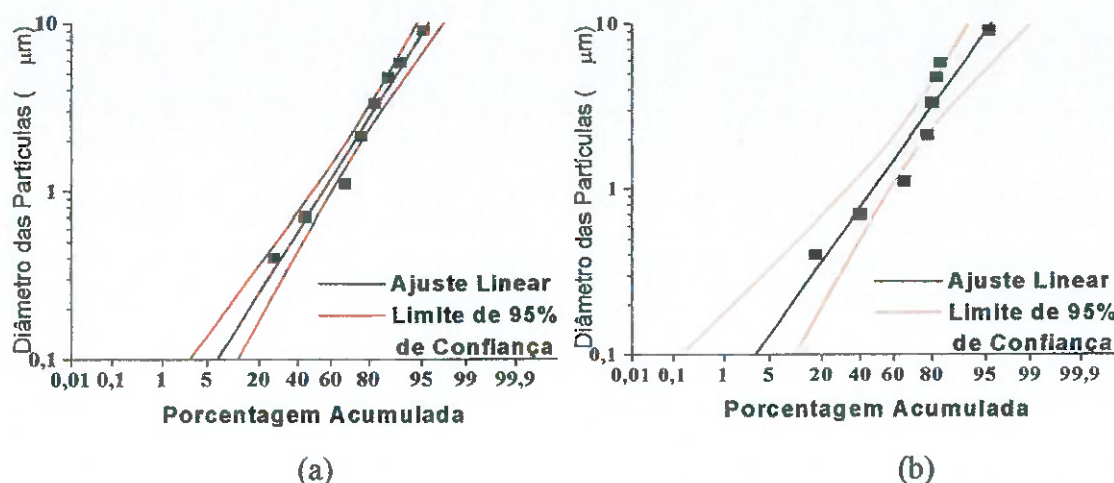
**Figura 67 - Quantidade emitida de Material Particulado à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

#### Distribuição de Tamanho do Material Particulado

Semelhantemente aos demais processos analisados a distribuição de tamanho do material particulado mostrou que parte das emissões, ainda que em quantidade um pouco inferior ao processo de combustão simples, ainda pertence ao grupo de maior dano a saúde, isto é, estão abaixo de  $1,1 \mu$ , ver Figura 68.



**Figura 68 - Distribuição de tamanho do material particulado emitido coletado à saída do forno primário(a) e do secundário(b), ambos a 1000°C.**



**Figura 69 – Ajuste da distribuição de tamanho do material particulado emitido à saída do forno primário(a) e do secundário(b), por uma distribuição Gausseana.**

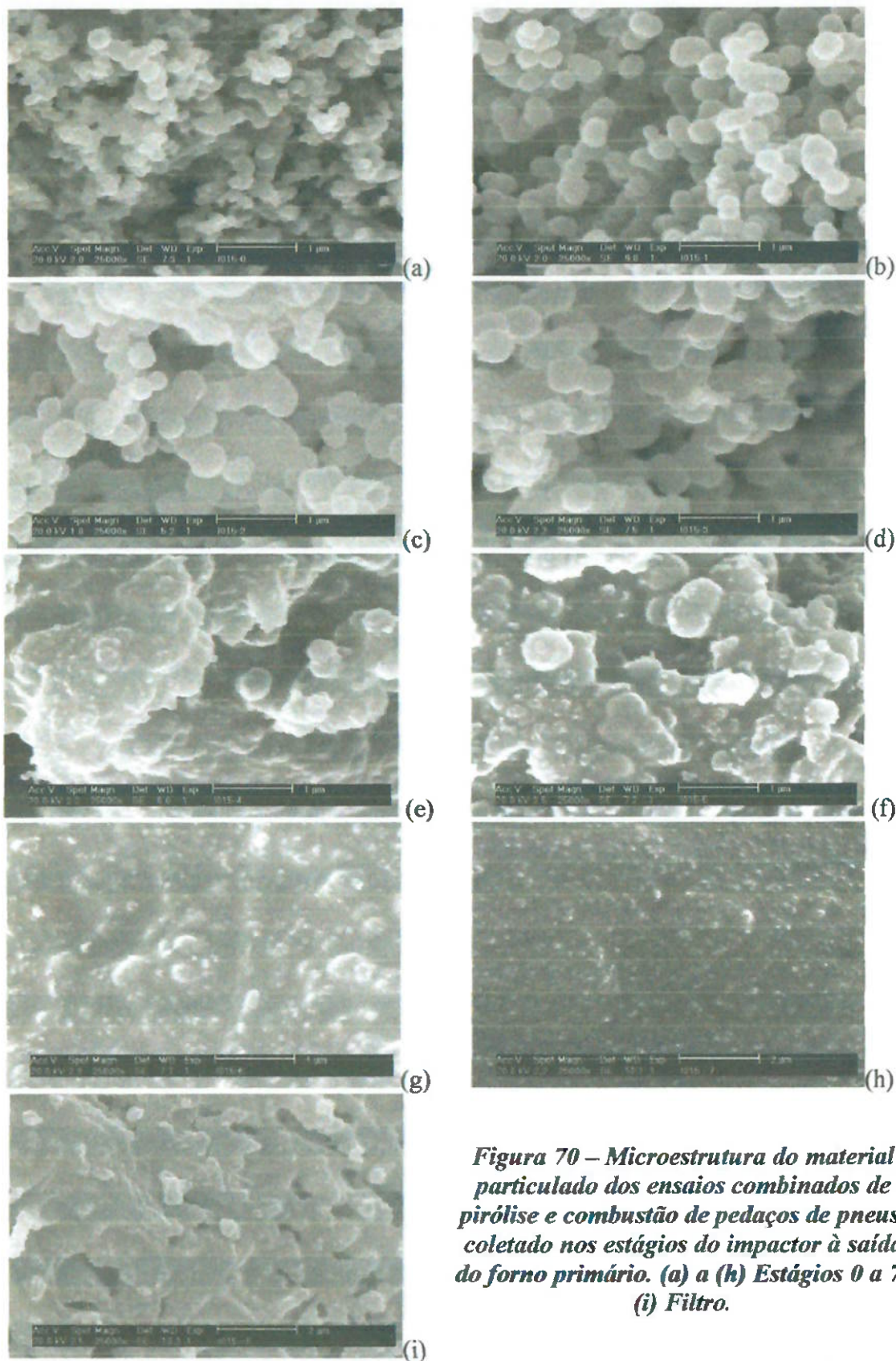
Diferente do ocorrido nos demais processos, o intervalo de distribuição do tamanhos das partículas pouco foi alterado, já o tamanho médio das partículas sofreu uma sensível alteração de  $0,84 \mu\text{m}$  e  $0,54 \mu\text{m}$  para o primeiro e segundo forno respectivamente (Figura 69).

Este comportamento sugere que a atuação do afterburner sobre o material particulado se dá pela oxidação mais intensa aos aglomerados de maior diâmetro médio, ou ainda uma oxidação generalizada das partículas, o que, em princípio, parece mais coerente. A maior quantidade relativa de óleo na composição, fruto da pirólise inicial, favorece a oxidação mais intensa destas partículas.

A análise da microestrutura deste material particulado coletado nos estágios do impactor apresenta algumas diferenças entre os efluentes do primeiro e do segundo forno (Figura 70 e Figura 71). As esferas de fuligem no material do primeiro forno apresentam um diâmetro médio de  $367 \pm 73 \text{ nm}$ , que é superior ao observado nos processos de combustão apresentados. Este valor, no entanto, é similar ao observado às emissões do afterburner do processo com o uso do filtro cerâmico. Este aumento, semelhantemente, está aparentemente associado a um aumento na porcentagem de óleo presente no material particulado, o que pode ser notado na microestrutura obtida nos últimos estágios do impactor. O aumento do diâmetro das esferas a medida que diminui o tamanho das partículas (aglomerados), mostra a maior influência dos óleos nestas

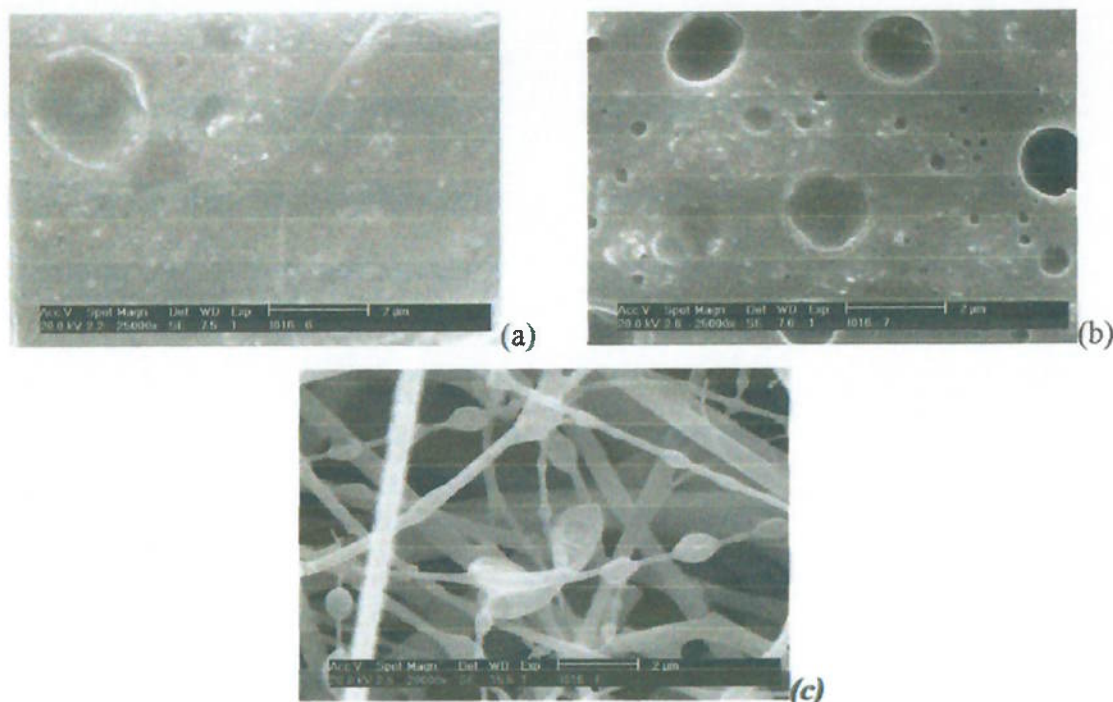
esferas até o ponto de não mais ser possível a identificação de esferas isoladas, ver Figura 72.

A quantidade de material particulado coletado nos estágios do impactor, proveniente do afterburner, não foi suficiente para a observação da morfologia dos seis primeiros estágios, ver Figura 71. Analisando-se a Figura 68 nota-se a quantidade de material coletado nestes estágios é semelhante tanto para o forno primário quanto para o afterburner. Tal fato sugere que há uma predominância de óleos nestes estágios, o que condiz com a cor amarelada observada nestes filtros.

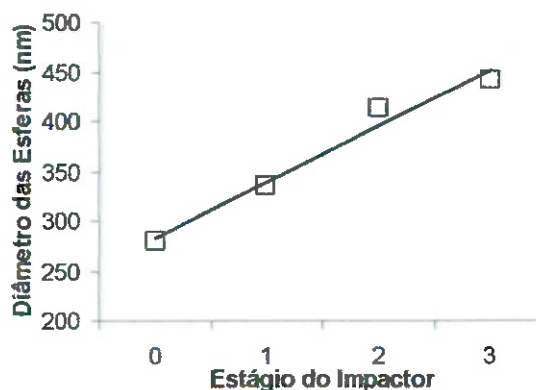


**Figura 70 – Microestrutura do material particulado dos ensaios combinados de pirólise e combustão de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno primário. (a) a (h) Estágios 0 a 7; (i) Filtro.**





**Figura 71 – Microestrutura do material particulado dos ensaios combinados de pirólise e combustão de pedaços de pneus, coletado nos estágios do impactor à saída do forno secundário. (a) e (b) Estágios 6 e 7; (c) Filtro**

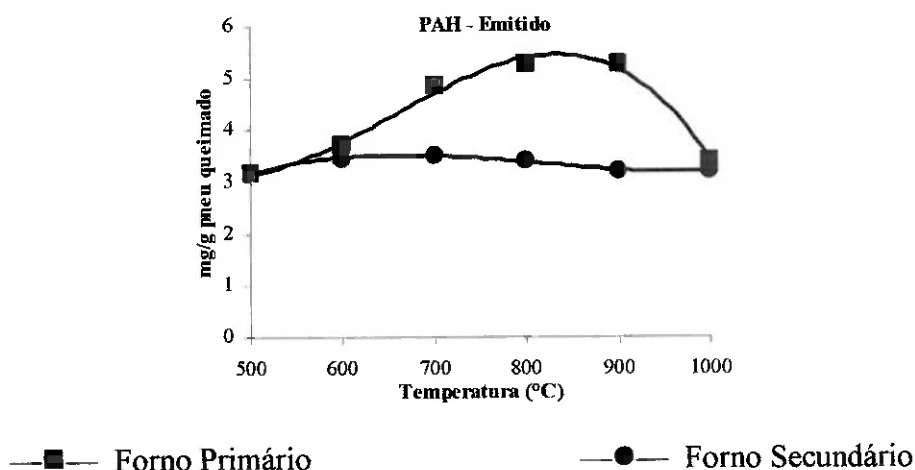


**Figura 72 – Aumento linear do diâmetro das esferas de fuligem coletadas nos quatro primeiros estágios do impactor provenientes do forno primário nos ensaios combinados de pirólise e combustão.**

#### Comportamento das Emissões de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

A emissão de PAH's também apresentou um comportamento bimodal. Na primeira faixa de temperaturas (500 a 700°C) há um aumento da quantidade emitida pelo forno primário com o aumento da temperatura. A partir de 700°C as emissões de PAH's atingem níveis semelhantes aos atingidos na combustão simples, e então passam a apresentar um

comportamento semelhante com o aumento da temperatura. Este comportamento sugere mais uma vez que a faixa de temperaturas de 500 a 700°C configura-se como uma transição entre o processo de pirólise oxidativa e combustão, ver Figura 73.



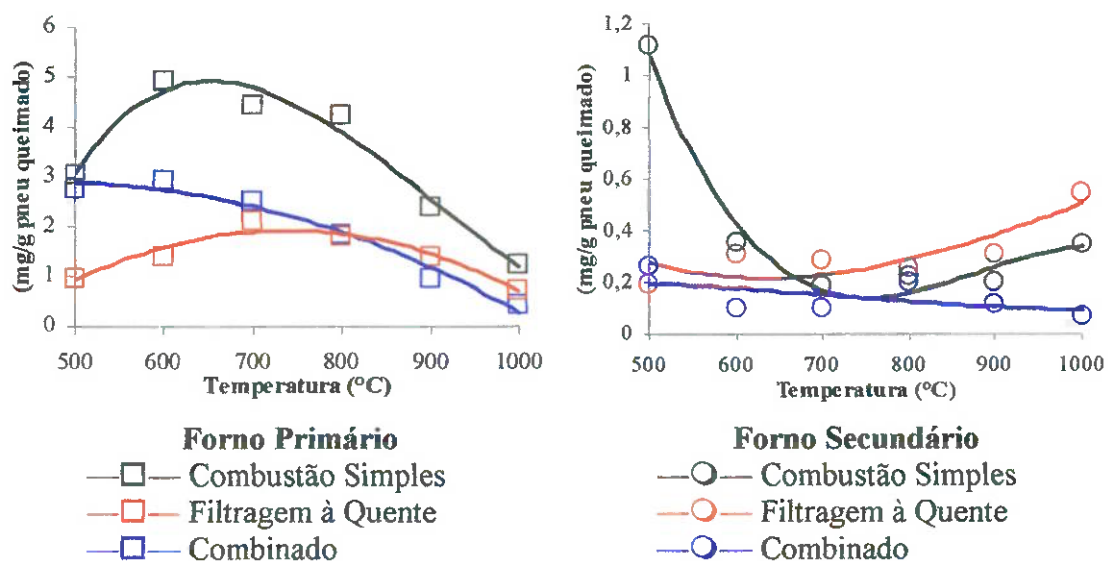
**Figura 73 - Quantidade emitida de PAH's à saída de ambos os fornos, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do forno secundário foi mantida constante (1000°C).**

As emissões de PAH's do afterburner são 50 a 100% superiores às obtidas nos processos de combustão anteriores. Isto se deve a principalmente a elevada formação de naftaleno neste processo. Enquanto a emissão da maioria dos PAH's apresentou uma redução em relação aos demais processos de combustão, o naftaleno apresentou um expressivo aumento, ver Anexo.

Eliminando-se o naftaleno da soma total de PAH's nota-se que o comportamento das emissões de PAH's para este processo é semelhante ou mesmo inferior aos demais, ver Figura 74.

Nota-se na Figura 74 que para temperaturas até cerca de 700 a 800°C o comportamento das emissões do processo como a filtragem à quente e o processo combinado se equivalem, havendo até um melhor desempenho, quanto a eliminação de PAH's, deste último para as emissões do forno primário. Isto se deve principalmente ao comportamento apresentado por alguns PAH's (naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno e bifenil) que mostraram uma redução relativa até esta faixa de temperatura e logo após um aumento relativo. Apenas as emissões de acenaftileno

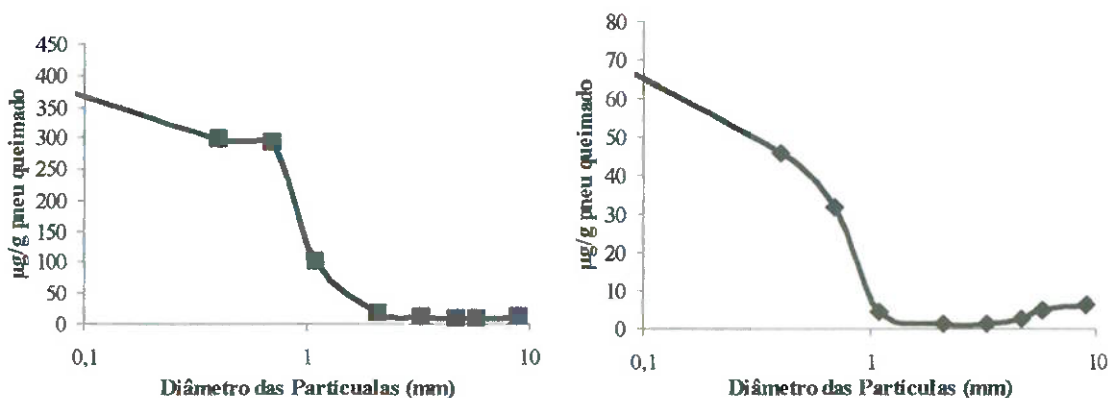
apresentaram reduções significativas ao longo de toda a faixa de temperaturas, com relação ao processo com filtragem à quente.



*Figura 74 – Comparação entre as emissões de PAH's dos processos estudados, descontada a quantidade de naftaleno das emissões.*

#### Distribuição de Tamanho do Material Particulado: Análise de PAH

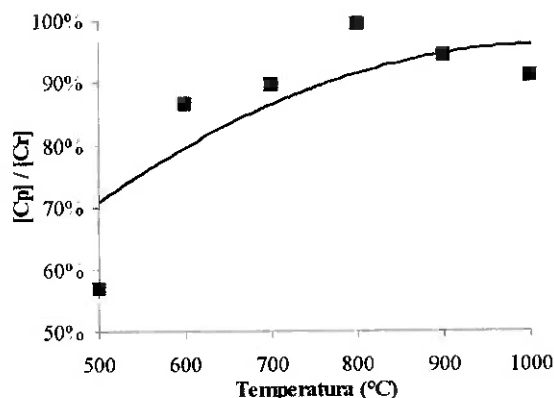
A expressiva formação de naftaleno neste processo também pode ser notada na análise dos PAH's adsorvidos sobre o material particulado. Com isso nota-se novamente uma posição intermediária deste processo em relação aos demais quanto à redução da emissão de PAH's. Novamente nota-se uma redução mais expressiva para as partículas de diâmetro superior a 1  $\mu\text{m}$ , em ambos os fornos.



*Figura 75 – Perfis de PAH total condensado sobre o material particulado nos estágios do impactor, à saída do (a) Forno Primário e do (b) Forno Secundário, Ambos operados à 1000°C.*

### Balanço de carbono

A soma do conteúdo de carbono no CO, CO<sub>2</sub>, PAH's e no material particulado conduziram a um balanço de carbono superior a 86% com uma tendência crescente com a temperatura do forno primário ainda mais pronunciada que nos demais processos, ver Figura 76.



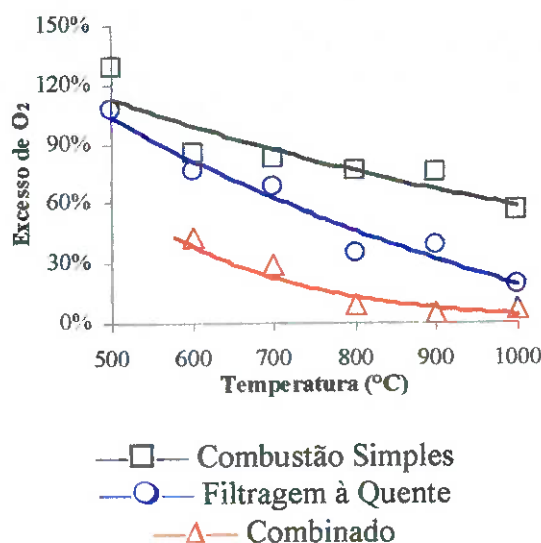
**Figura 76 – Relação entre o teor total de carbono contido nos produtos e nos reagentes, para diferentes temperaturas do forno primário (500-1000°C). A temperatura do afterburner foi mantida em 1000°C.**

Do conjunto de todas as emissões as obtidas através da combustão sem e com a utilização do filtro cerâmico e do processo combinado nota-se que os valores apresentam-se ainda mais favoráveis ao processo combinado, principalmente quando se levado em conta que a quantidade de pneu e oxigênio introduzidos no forno primário foram constantes. Isto implica que, o excesso de oxigênio variou conforme o processo utilizado.

Assumindo-se a composição do combustível a dada pela Tabela 20, pode-se considerar a seguinte equação para a combustão estequiométrica ao ar dos voláteis do pneu:



Calculando-se o excesso de oxigênio a partir das emissões gasosas do forno e nota-se que há uma diminuição do excesso de oxigênio no processo utilizando o filtro cerâmico que é ainda mais intensa no processo combinado, ver Figura 77.



**Figura 77 – Comparação do excesso de oxigênio calculado, a partir das emissões gasosas do forno primário, entre os processos estudados.**

Este fato sugere que a “eficiência de combustão” indicada pelo balanço de carbono poderia ser ainda mais pronunciada caso os experimentos fossem conduzidos em condições tais que o excesso de oxigênio fosse o mesmo. Desta forma também, seria possível uma melhor comparação entre os teores de poluentes produzidos (principalmente de PAH's).

Tem-se então, que a eficiência de combustão seguiu a seguinte ordem crescente: Combustão em dois estágios  $\Rightarrow$  Combustão em dois estágios com uso de filtro cerâmico  $\Rightarrow$  Pirólise seguida de combustão. Esta eficiência de combustão traduz uma menor emissão de diversos poluentes sendo tão menos nocivo ao ambiente o processo que melhor eficiência produza.

As eficiências alcançadas nos processos com o filtro cerâmico e de pirólise seguido de combustão permitem afirmar, que, contrariamente as práticas adotadas no passado onde o controle da poluição era exíguo ou nenhum, é possível de se obter uma combustão de pneus controlada de tal forma que, a obtenção de energia a partir de pneus seja a principal técnica para a reciclagem de pneus.

## **AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DO PROCESSO**

### **Possíveis Aplicações dos Produtos Gerados**

Dentre os processos analisados, neste trabalho, nota-se a geração de três produtos básicos:

1. Gás e óleos, frutos da pirólise de parte da borracha do pneu;
2. Resíduo, basicamente negro de fumo utilizado na fabricação;
3. Energia Térmica, proveniente da combustão principalmente do gás e dos óleos.

### **Gases**

A utilização do gás e óleos obtidos só pode ser realizada a partir do processo de pirólise. Os constantes problemas ambientais ocasionados pelo mau uso de pneus como combustível suplementar e a possibilidade de geração de produtos mais valorizados como combustíveis líquidos ou formas nobres de carbono como: carvão ativado, negro de fumo e fibras de carbono contribuíram para o avanço desta técnica. A utilização destes "novos" combustíveis também apresenta menores inconvenientes, ou seja, há uma diminuição na emissão de poluentes apenas pela substituição, mesmo sem alterações das práticas adotadas.

O estabelecimento do processo de pirólise de pneus depende da formação de um mercado, principalmente para os óleos e o negro de fumo gerados. Particularmente o Brasil, por apresentar um déficit em combustíveis fósseis, possibilita uma maior valorização destes produtos do que outros países, tornado a pirólise ainda mais competitiva <sup>[36]</sup>.

O gás é o produto menos valorizado e gerado em menor quantidade na pirólise. Os custos associados ao engarrafamento podem tornar esse gás pouco competitivo no mercado. Entretanto a necessidade de energia para o processo de pirólise pode ser suprida, ao menos em parte pela combustão deste gás, já que são obtidos cerca de 1,55 MJ ou 0,43 kWh somente com a combustão deste gás (por quilograma de pneu processado, assumindo-se que haja 50% de perdas e formação de 10% de gás, ver Tabela 18). Com isso evita-se custos de engarrafamento e ainda propicia-se uma redução dos

custos de obtenção dos demais produtos.

### Óleos

Os principais produtos obtidos através da pirólise são os óleos também conhecidos como PTO (Pyrolytic Tire Oil). Diversas aplicações são possíveis a estes óleos, desde a utilização como combustível à utilização como matéria prima em diversos processos. Algumas aplicações advêm das características gerais do PTO, tal como: a utilização de adições ao diesel a fim de se obter uma redução de viscosidade da mistura. Esta redução de viscosidade facilita a atomização proporcionando uma melhora no processo de combustão. Outras aplicações relacionam-se com as diferentes características dos óleos obtidos a partir do fracionamento do PTO. Algumas aplicações são apresentadas na Tabela 25<sup>[121]</sup>.

*Tabela 25 – Possíveis aplicações do PTO fracionado<sup>[121]</sup>.*

Ponto de Ebulição Inicial (i.b.p.)	Principais Características	Principais Aplicações
< 204°C	Similar a nafta de petróleo (i.b.p. - 160°C), rica em aromáticos e limoneno.	Adições à nafta de petróleo propiciam o aumento da octanagem da gasolina devido ao maior teor de aromáticos. Produção de solvente e dispersante de pigmentos devido ao teor de limoneno.
> 204°C	Similar a um óleo comercial usado como agente plastificante na fabricação de pneus (Sundex 790). Rico em voláteis.	Substituições do óleo comercial levaram a redução do tempo de vulcanização, devido a menor viscosidade apresentada, sem prejuízo da dureza, alongamento e da resistência dos pneus.
204 a 450°C	Similar a óleos lubrificantes.	Composição de lubrificantes, devido a suas propriedades lubrificantes e mecânicas, similar a óleos comerciais.
> 350°C	Baixo teor de enxofre, vanádio e cinzas	Produção de coque, grafite, nafta (i.b.p. - 205°C), gasóleo leve (205 - 350°C) e gasóleo pesado (>350°C), gás combustível de alto poder calorífico.
> 400°C	Similar a betume de petróleo, rico em aromáticos.	Pavimentação. Aditivo na fabricação da borracha sintética utilizada na fabricação de pneus, devido ao teor de aromáticos.

Eventualmente em um processo semelhante seria possível se obter

ainda uma fração de cerca de 25% de aço no resíduo, bastando para tanto, não se proceder a separação prévia do aço.

### Coque

Os pneus são fabricados com diversos tipos de negro de fumo. Este componente tem como função aumentar a resistência e dureza da borracha do pneu. Uma das principais características deste material é sua superfície específica. Para cada tipo de pneu e, dentro de um mesmo pneu, para cada elemento do pneu, é utilizado um negro de fumo com uma superfície específica diferente, tipicamente estes valores vão desde 36 a 145 m<sup>2</sup>/g.

**Tabela 26 – Superfície específica de alguns negros de fumo usados na fabricação de pneus.**

<b>Negro de Fumo (ASTM)</b>	<b>Superfície Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Aplicação</b>
<b>N110</b>	145	Banda de Rodagem
<b>N220</b>	121	Banda de Rodagem
<b>N330</b>	82	Banda de Rodagem, Flanco e Talão
<b>N550</b>	43	Flanco
<b>N660</b>	36	Flanco e Carcaça

Processos de ativação deste coque formado, tal como o tratamento a 900°C com vapor d'água possibilita a produção de carvões ativados com superfície específica da ordem de 400 m<sup>2</sup>/g.

A presença de quantidades apreciáveis de minerais, tais como: óxido de zinco, enxofre, sílica e óxido de titânio, impede algumas utilizações deste material. Entretanto dentre as aplicações onde a presença destes minerais pode ser tolerada identifica-se algumas onde o volume de material demandado é bastante alto, tais como: tratamento de esgotos, adsorção de vapores orgânicos em processos industriais e coberturas de aterros.

A combustão total do pneu, isto é, a combustão inclusive do coque formado, como que ocorre em usinas termelétricas e de recuperação de energia de resíduos, gera um subproduto (cerca de 287 kg/t) que é



composto basicamente por óxido de zinco, uma escória ferrosa e gesso, cada qual com um mercado bem definido [122].

### Energia

A recuperação de energia foi uma das primeiras formas de reciclagem de pneus. No Brasil, calcula-se que existam 500 mil pneus disponíveis para utilização como combustível, o que proporcionaria uma economia de 12 mil toneladas de óleo [31].

As características inerentes ao pneu o tornam muito competitivo neste mercado. A Figura 78 apresenta a composição elementar típica de pneus, que é devida a sua composição resultante de elastômeros, carvão e óleos de hidrocarbonetos aromáticos. Esta composição quando comparada ao lixo urbano mostra o alto valor energético de pneus (Figura 79) [32].

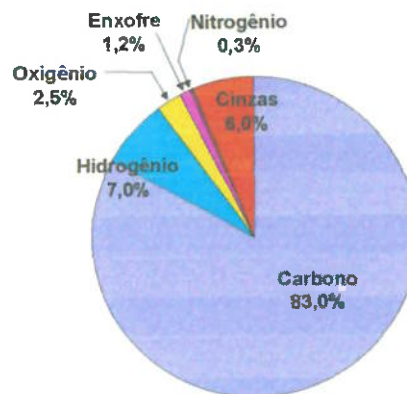


Figura 78 - Composição elementar de pneus usados [32].

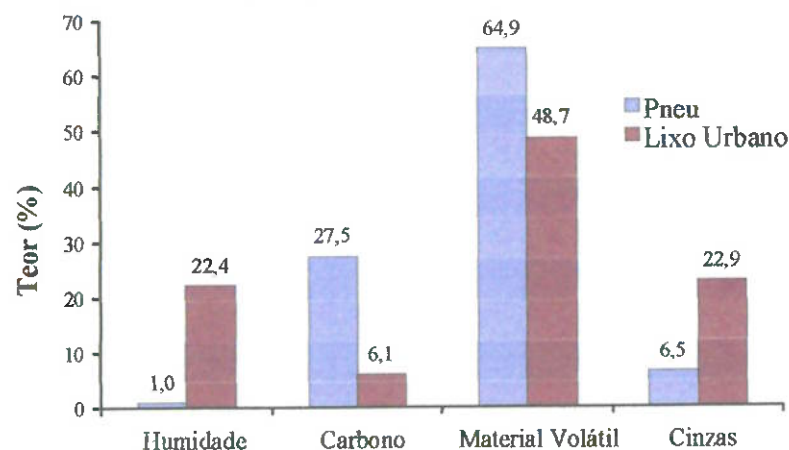
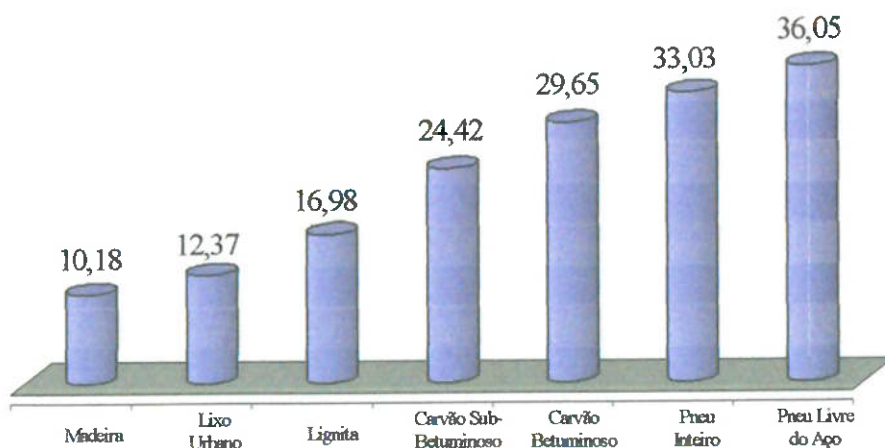


Figura 79 - Comparação entre a composição de pneus usados e o lixo urbano [32].

Quando medido o valor energético de pneus nota-se que este é superior a muitos combustíveis tradicionalmente utilizados, até superior ao

carvão, como mostra a Figura 80. As aplicações do carvão estão basicamente associadas ao teor de enxofre e metais presentes em sua composição além de suas características físicas. O carvão coque geralmente apresenta teores superiores a 2,5% de enxofre e 200 ppm de vanádio quando usado como combustível. Outras aplicações exigem baixos teores de enxofre, metais e cinzas também dependem de sua estrutura física [123]



**Figura 80 - Comparação do teor energético de vários combustíveis (MJ/kg) [32].**

Este potencial energético do pneu, o torna uma opção natural na obtenção de energia. Sendo esta a principal alternativa a disposição em aterros. O combustível derivado de pneus (TDF) tem sido usado em fornos de cimento, fornos de cal, papel e celulose, fundições de materiais ferrosos e de cobre e usinas de recuperação de energia do lixo (*waste-to-energy*).

Diferentemente da maioria das cidades brasileiras a energia elétrica em muitas cidades da Europa e dos EUA vem de termoelétricas. Nessas usinas a utilização de pneus tem se mostrado como uma opção viável economicamente.

As tentativas de uso do pneu como combustível têm mostrado a eficiência do uso do pneu como combustível alternativo, entretanto, até o momento, têm esbarrado na problemática da poluição gerada pela queima do pneu. A solução deste problema, isto é, a adequação dos níveis de poluição às normas vigentes, possibilitará uma expansão e o estabelecimento desta técnica, como já acontece com outras formas de reciclagem para outros materiais, como por exemplo reciclagem de sucata

de alumínio ou aço <sup>[119]</sup>.

### **Potencial Poluidor do Processo**

O potencial poluidor deste processo só pode ser bem compreendido quando analisado de forma extensiva o ciclo de vida do pneu. Na literatura de análise de ciclo de vida há um grupo de aproximadamente dez tipos de impactos ambientais usados para converter dados de inventários a conseqüências <sup>[124,125]</sup>. Algumas destas categorias são pouco importantes ou mesmo irrelevantes no estudo de pneus, tal como: eutroficação que apresenta efeitos insignificantes no ciclo de vida de pneu. Sete categorias apresentam maior relevância: toxicidade humana, ecotoxicidade, efeito estufa, exaustão de recurso, acidificação, formação fotoquímica de fumaça e uso de energia para caracterizar impacto ambiental global, ainda que algumas categorias como efeito estufa e uso de energia se sobreponham. Além disso, estas categorias refletem o entendimento atual de sistemas ambientais, que estarão sujeitas à revisão à medida que o conhecimento se desenvolve.

De uma forma genérica, muitas das conseqüências negativas à saúde são resultados da emissão de combinações voláteis durante a fabricação, de processos de combustão de pneus e da liberação de substâncias tóxicas quando pneus armazenados incendeiam <sup>[126]</sup>. Em uma análise qualitativa do ciclo de vida de um pneu, nota-se que a ecotoxicidade gerada pelo pneu é o resultado destes mesmos processos, como também, de partículas de borracha proveniente da lavagem de estradas (chuva) que entram nos sistemas de água <sup>[127]</sup>. O contribuinte principal para efeito estufa é o consumo de energia na fabricação de pneus novos <sup>[128]</sup>. A exaustão de recursos relaciona-se a diminuição do uso de petróleo, borracha natural e aço (ferro, carbono, e outros elementos de liga) que compõe o pneu <sup>[129]</sup>. A acidificação está associada a energia usada na produção, bem como as emissões de pneus queimados <sup>[126,127]</sup>. A produção de fumaça (nevoeiro) ao nível do solo deve-se ao processo industrial de produção de pneu, como também de emissões na incineração de pneus e a produção de energia (combustão) <sup>[127]</sup>, entretanto o TDF queima mais limpo que combustíveis

tradicionais como carvão mineral ou madeira descartada <sup>[130]</sup>. A energia está presente em todas as fases e representa tanto o valor de energia como combustível quanto a energia usada por cada etapa da fabricação.

Segundo as diretrizes de Administração Adaptáveis de HOLLING <sup>[131]</sup>, recomenda-se monitorar uma etapa crítica avaliando-se um estudo original, colecionando-se informações perdidas, e reavaliando as mudanças com o passar do tempo. Além disso, como o ambiente, a tecnologia, e estilos de vida evoluem, tem-se que reavaliar e modificar as políticas para determinar se elas estabelecem metas de alta prioridade. Enquanto isso, não se pode ter um extensivo e cronologicamente preciso entendimento dos impactos ambientais de ações humanas, pode-se sim, ter uma compreensão que evolui.

Na utilização do pneu como um substituto para combustíveis tradicionais deve-se não somente avaliar o efeito de deste novo caminho em relação à combustão do próprio pneu, mas também a contribuição devida à diminuição da utilização dos combustíveis tradicionais. Neste caso, o efeito estufa e a acidificação decorrentes do uso de pneus apresentam um comportamento particular. A maior produção de energia por massa de material queimado no caso do pneu por si só já é um fator de diminuição do impacto nestas duas categorias.

Outras vantagens indiretas da substituição, por exemplo, de carvão mineral ou óleo por combustíveis derivados de pneus na indústria são a redução nos níveis de emissão de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e de diversos metais pesados, isto é devido principalmente a menor quantidade, normalmente presente nos pneus, destes elementos <sup>[32,36,132]</sup>.

### **Comparação com o Co-Processamento**

#### **Co-Processamento de Pneus**

Dentre os processos que utilizam pneus como fonte de energia complementar destaca-se o co-processamento. A utilização de pneus na indústria de cimento data do início da década de 70, em vários países na Europa. Atualmente a empresa alemã Heidelberg Zement consome cerca de 50.000 t/ano de pneus o que representa cerca de 20 % de sua necessidade

por combustível. A americana The Genstar Cement atinge cerca de 25 % de substituição <sup>[30]</sup>.

O co-processamento de pneus na indústria de cimento tem sido apontada como uma das mais viáveis rotas para a solução da destinação de pneus descartados <sup>[133]</sup>. Uma das principais vantagens é a não produção de resíduos além dos que normalmente são produzidos na fabricação do cimento. As cinzas geradas durante a combustão de pneus são incorporadas ao cimento. O material ferroso do pneu substitui uma parte do minério de ferro utilizado como matéria prima. As cinzas da combustão da borracha são ricas em ZnO que quando incorporadas à carga não afetam o produto, ao contrário facilitam as reações de clinquerização, diminuindo ainda mais os gastos com energia <sup>[134]</sup>.

No co-processamento na indústria de papel os pneus são utilizados no aquecimento de caldeiras depois de passarem por um pré-tratamento. Os pneus são granulados e passam por separadores magnéticos que têm por objetivo diminuir seu volume e eliminar a fração ferrosa permitindo que este possa ser injetado juntamente com os combustíveis tradicionais.

O pré-tratamento por vezes também é utilizado na indústria cimenteira, pois permite a utilização de pneus sem a necessidade de muitas adaptações nos fornos. O pré-tratamento é normalmente tomado como uma das desvantagens desta técnica, entretanto a comercialização do resíduo ferroso gerado ameniza os custos.

#### Comparação do Ponto de Vista Econômico

No Brasil o co-processamento de pneus ainda é pouco comum devido a alguns fatores, dentre eles podemos citar:

Necessidade prévia de adequação as normas ambientais, como por exemplo: emissão de voláteis e material particulado. Alguns fornos operam de forma irregular e a adoção da prática de co-processamento atrai uma maior fiscalização dos órgãos ambientais tanto governamentais quanto não-governamentais. Esta adequação, portanto, requer investimentos que não estão associados diretamente ao co-processamento.

Falta de recursos das empresas para a adaptação dos fornos para

operarem com combustíveis derivados de pneus (TDF). Estes são custos associados diretamente ao processo de co-processamento e devem ser compensados pela substituição do combustível tradicional por pneus. Isto obriga a empresa a consumir um TDF de custo total inferior ao combustível já utilizado.

O custo do pneu por sua vez está associado a alguns fatores dentre eles destacam-se: pré-tratamento e fornecimento de pneus.

Todo pré-tratamento, como por exemplo, a trituração, adiciona custos ao TDF. O pré-tratamento, entretanto, pode ser imprescindível ao co-processamento.

O fornecimento de pneus, ainda que não contribua com nenhum custo extra, exceto o de transporte e remuneração do fornecedor, é fator de elevação de custos na falta de um fornecimento contínuo. Um fornecimento contínuo de pneus esta diretamente associado à localização da empresa.

A localização de uma empresa quer de produção de cimento quer de papel e celulose, segue critérios definidos pelo mercado e parâmetros de produção ligados diretamente ao produto comercializado. Desta forma o co-processamento não é priorizado e a localização da empresa, próxima a locais onde pneus usados estão facilmente disponíveis, como, por exemplo, pilhas, se torna, muitas vezes, fruto do acaso.

A utilização de um processo dedicado à obtenção de energia a partir do TDF contorna de forma bastante eficiente estas dificuldades.

Os problemas de adaptação do processo não existem, já que este é um processo para o tratamento de pneus. Já os referentes ao pré-tratamento dependerão da concepção do processo. Neste caso avaliações do tipo custo benefício devem ser realizadas, a fim de se optar pelo melhor pré-tratamento. Ainda que estas avaliações sejam também realizadas no co-processamento são *a posteriori*, já que não fizeram parte do projeto inicial. A avaliação inicial tende a diminuir os custos comparativamente.

Da mesma forma com que empresas de cimento e papel e celulose, buscaram sua localização, assim também estas empresas podem fazê-lo, reduzindo ao mínimo o problema de fornecimento de pneus.

### Comparação do Ponto de Vista Tecnológico

Semelhantemente, outros problemas associados ao co-processamento são frutos da dedicação da empresa na produção de seu bem principal. Dentre estes problemas destacam-se: impactos ambientais, energéticos e de aproveitamento de recursos naturais.

Um dos principais exemplos é o controle da poluição gerada pelas emissões provenientes da queima do pneu. O controle desta poluição depende de ajustes no processo de combustão. Estes ajustes favorecem uma queima mais completa e, portanto, mais limpa, com isso os três problemas apresentados acima são minimizados, ou seja, há uma menor formação de poluentes, geralmente produtos da combustão incompleta; maior aporte de energia, pelo favorecimento das reações de oxidação dos subprodutos da combustão; e uma diminuição da necessidade de combustível, pelo melhor aproveitamento dos recursos devido à otimização do uso do recurso.

Muitos destes ajustes, por sua vez, são incompatíveis com o processo adotado por uma empresa co-processadora. Este conflito é normalmente solucionado a favor do produto principal, o que acarreta ou a queima "incorreta" do pneu ou uma diminuição da quantidade tratada.

No caso de um processo dedicado, o principal produto é a obtenção de energia a partir do TDF, portanto, estes problemas podem ser tratados de maneira a se obter o melhor desempenho do combustível.

### Condições Ideais de Combustão e suas Aplicações

Tendo em mente que o processo de combustão é uma etapa crítica no entendimento dos impactos decorrentes do ciclo de vida do pneu e que esse processo é de elevado interesse tecnológico, pode-se identificar, através de um estudo comparativo, as contribuições advindas dos experimentos realizados neste trabalho para a diminuição dos impactos da combustão.

Comparando-se os processos de filtragem à quente e combinados de pirólise e combustão com o processo de combustão em dois estágios (simples), nota-se uma série de variações positivas em relação à diminuição

dos impactos ambientais advindos da combustão de pneus. A Tabela 27 apresenta um resumo das principais variações apresentadas devido às modificações propostas ao processo de combustão. Nota-se pelos dados apresentados anteriormente que há, em alguns casos, um aumento na emissão de certos poluentes, como é o caso de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>. Estes aumentos estão ligados a dois fatores principais: aumento da eficiência de combustão e aumento da temperatura de chama, como já discutidos anteriormente. Estes aumentos, portanto, são circunstanciais e não representam aumento do impacto ambiental.

**Tabela 27 – Variação porcentual nas emissões de poluentes do processo de combustão em dois estágios pela introdução de um filtro cerâmico e pela combinação do processo com uma etapa de pirólise. (valores positivos indicam aumentos e, negativos, diminuições de emissão)**

Poluente		Filtragem à Quente	Combinado (500 a 700°C)	Combinado (800 a 1000°C)
SO <sub>2</sub>	<i>Media</i>	+370	+2 ordens	+1 ordem
	<i>Faixa</i>	+35 a +800	+40 a +170 vezes	+0,7 a +73 vezes
NO <sub>x</sub>	<i>Media</i>	-64	+530	+140
	<i>Faixa</i>	-30 a -92	+300 a +820	+120 a +160
CO	<i>Media</i>	-71	-61	+160
	<i>Faixa</i>	-17 a -98	-98 a +12	+110 a +190
CO <sub>2</sub>	<i>Media</i>	+52	+42	+44
	<i>Faixa</i>	+33 a +70	+8 a +61	+35 a +48
Material Particulado	<i>Media</i>	-97	-87	-96
	<i>Faixa</i>	-90 a -99,80	-62 a -100,00	-92 a -100,00
PAH	<i>Media</i>	-67	-51	-22
	<i>Faixa</i>	-53 a -79	-46 a -56	-48 a +9

### Futuro da Tecnologia

O futuro de qualquer tecnologia atual passa pela incorporação do conceito de crescimento sustentável. Para este crescimento sustentável exige-se o uso racional dos recursos providos pela natureza. O que significa que é mister a utilização completa do pneu, porém, não apenas a utilização é importante, mas também esta deve ser a melhor possível. Isto inclui os recursos utilizados na fabricação do pneu, já que uma vez formado o pneu, os recursos empregados na sua fabricação serão desprezados, caso não



haja uma utilização posterior ao final da vida útil deste pneu.

No caso específico, o futuro da tecnologia segue a investigação mais detalhada do processo combinado de pirólise seguido de combustão, a fim de se estabelecer os parâmetros ótimos de operação. Muitos parâmetros não variaram ao longo deste trabalho, porém sua influência sobre o processo pode ser significativa. Dentre eles, pode-se citar: tempo de residência dos vapores, temperatura do afterburner, relação  $N_2/O_2$  introduzida no forno primário, fluxo total de gases, massa, granulometria e pré-tratamento da amostra. Esta investigação tem por objetivo aumentar a eficiência do processo e propiciar a diminuição dos impactos ambientais.

Por outro lado, o crescimento sustentável requer ainda um compromisso com as gerações futuras que extrapola os limites dos processos estudados. Para tanto, outras intervenções no ciclo de vida de pneus se fazem necessárias. A Tabela 28 ilustra alguns tipos de intervenções que podem ser aplicados. Quatro tipos de intervenções: educacional, reguladora, de mercado e pesquisa e desenvolvimento aplicados a três etapas da vida do pneu: produção, uso e disposição dão, ainda que restrita, uma idéia das possibilidades de atuação e da quantidade de trabalho a ser realizado. Esta matriz de intervenção cobre a vida de pneus inteiros, e não são contemplados os exemplos providos a uma localidade específica <sup>[135,136]</sup>.

Tabela 28 – Matriz de intervenção no ciclo de vida de pneus inteiros.

	Produção	Uso	Disposição
<b>Educação ou programas de voluntários</b>	<p><b>Promovido por:</b> governo, grupos ambientais,  <b>Quem escolhe concordar:</b> fabricantes  <b>Exemplo:</b> usar materiais ou processos mais limpos</p>	<p><b>Promovido por:</b> negociantes de pneu, governo, grupos ambientais,  <b>Quem escolhe concordar:</b> público, negociantes de pneu, provedores de serviço, mecânicas,  <b>Exemplo:</b> benefícios da manutenção dos pneus</p>	<p><b>Promovido por:</b> governo, companhias de seguros,  <b>Quem escolhe concordar:</b> público, coletores de pneu,  <b>Exemplos:</b> riscos da disposição em aterros e pilhas, perigo de incêndio, benefícios de produtos produzidos a partir de materiais reciclados,</p>
<b>Intervenções: Regulador</b>	<p><b>Obrigado por:</b> governo federal/estadual  <b>Aplica-se a:</b> fabricantes  <b>Exemplo:</b> padrões de emissões ao ar</p>	<p><b>Obrigado por:</b> governo estadual/municipal  <b>Aplica-se a:</b> donos de carro, inspetores de auto,  <b>Exemplo:</b> inspeção baseada em programa de manutenção</p>	<p><b>Obrigado por:</b> governo estadual/municipal  <b>Aplica-se a:</b> lojas de pneu, coletores, operadores de aterros e pilhas.  <b>Exemplos:</b> proibição de pneus em aterros, regulamentação para segurança de pilhas de pneu</p>
<b>Intervenções mercado: Impostos e taxas</b>	<p><b>Imposto por:</b> governo  <b>Aplica-se a:</b> fabricantes  <b>Exemplos:</b> imposto em energia, borracha virgem sintética ou virgem natural</p>	<p><b>Imposto por:</b> governo  <b>Aplica-se a:</b> consumidores, negociantes  <b>Exemplos:</b> impostos em compras de pneu novos, imposto sobre gasolina</p>	<p><b>Imposto por:</b> governo  <b>Aplica-se a:</b> consumidores, coletores, operadores de aterros e pilhas, lojas de pneu  <b>Exemplos:</b> taxas para disposição de pneus inteiros em aterros, ou taxas de administração de risco para pilhas de pneu</p>
<b>Intervenções mercado: Incentivos</b>	<p><b>Oferecido por:</b> governo, ONG's,  <b>Aplica-se a:</b> fabricantes, consumidores,  <b>Exemplos:</b> incentivos para aumentar conteúdo de borracha reciclado</p>	<p><b>Oferecido por:</b> governo  <b>Aplica-se a:</b> consumidores, fabricantes,  <b>Exemplos:</b> incentivos para compra de pneus recauchutados e com material reciclado, pacotes para manutenção dos pneus</p>	<p><b>Oferecido por:</b> governo  <b>Aplica-se a:</b> indústria de reciclagem, operadores de incineradores e fornos rotativos  <b>Exemplos:</b> incentivos para produtos de borracha reusada, incineração, uso de TDF,</p>
<b>Oportunidades para pesquisa &amp; desenvolvimento</b>	<p><b>Mantido por:</b> governo, companhias de pneu, grupos de indústria,  <b>Quem pesquisa:</b> setor privado, universidades, agências de governo, grupos de indústria,  <b>Metas potenciais:</b> achar materiais alternativos ou mais duráveis</p>	<p><b>Mantido por:</b> governo, companhias de pneu, grupos de indústria,  <b>Quem pesquisa:</b> setor privado, universidades, agências de governo, grupos de indústria,  <b>Metas potenciais:</b> achar superfícies menos abrasivas de estradas, programas de manutenção baseados no mercado</p>	<p><b>Mantido por:</b> governo, fundações privadas, ONG's,  <b>Quem pesquisa:</b> setor privado, universidades, agências de governo, grupos de indústria,  <b>Metas potenciais:</b> aplicações para pneus usados, uso para pneus processados, métodos de reciclagem eficientes, segurança em armazenamento e disposição,</p>

Os custos econômicos destas intervenções são difíceis de se rastrear porque são incorridos através de múltiplas partições, e ao longo de alguns

caminhos os custos podem ser maiores por um lado e menores por outro. Custos de riscos também são difíceis avaliar. A alternativa de armazenamento do pneu, por exemplo, é em muitos casos o custo mais baixo para o negociante de pneu e igualmente o consumidor, porém, os custos públicos de um eventual incêndio e os esforços subseqüentes de limpeza total, também devem que entrar na equação econômica. Custos econômicos são temporários e variáveis conforme a região, muito mais que os próprios impactos ambientais (assumindo uma tecnologia fixa).

Por outro lado, a atuação local é mister para o alcance das metas propostas. A Tabela 29 lista algumas intervenções e exemplos de estratégias para diminuir os impactos ambientais. A lista não é extensiva, pois políticas e programas podem ser gerados em uma variedade quase infinita. Porém, essas estratégias refletem necessidades e levam em conta o contexto político e legal no qual têm que operar.

*Tabela 29 – Exemplos de estratégias de intervenção no ciclo de vida de pneus.*

<b>Ponto de Intervenção</b>	<b>Exemplos de Estratégias Localmente Aplicáveis</b>
<b>Aumento da vida útil do pneu</b>	Financiamento para P&D Programa de manutenção voluntária Programa de manutenção regulamentar, aliado às exigências de inspeção de veículos Educação e informação a consumidores por meios de comunicação de massa e negociantes de pneu Incentivos à venda de pneus de longa vida
<b>Prevenção da disposição de pneus inteiros em aterros</b>	Regulamentação Taxas para disposição Prover locais convenientes para o descarte de pneus visando a reciclagem
<b>Prevenção de incêndios e infestação de ratos e mosquitos pelo mau armazenamento</b>	Intensificar as diretrizes e padrões para armazenamento Requerer licença para os coletores de pneus e locais de armazenamento para prevenir custo público de limpeza

**Tabela 29 – Exemplos de estratégias de intervenção no ciclo de vida de pneus. (continuação)**

<b>Ponto de Intervenção</b>	<b>Exemplos de Estratégias Localmente Aplicáveis</b>
<b>Reduzir número de pneus em armazenamento</b>	<p>Impor taxas de disposição em instalações de armazenamento para aumentar fundos disponíveis para manter a saúde e padrões de segurança (não exceder taxas para disposição em aterros)</p> <p>Prover incentivos ao consumidor para reusar o pneu</p> <p>Aumentar a quantidade de borracha reciclada</p> <p>P&amp;D para inovação no reuso de pneus</p>
<b>Aumento do uso de TDF</b>	<p>Aumentar os preços dos combustíveis tradicionais, por exemplo, impondo taxas sobre seu uso</p> <p>Financiar P&amp;D para melhorar a tecnologia atual</p> <p>Subsidiar a coleta, transporte, e processamento de pneus para a produção de TDF</p> <p>Prover incentivos a consumidores de TDF para aumentar de TDF volume utilizado</p> <p>Educar atuais e potenciais consumidores de TDF</p>
<b>Aumento do uso da pirólise</b>	<p>Financiar P&amp;D para melhorar tecnologia atual</p> <p>Desenvolver ou subsidiar mercado para produções de negro de fumo e óleo combustível</p>
<b>Aumentar o reuso direto para propósitos de transporte</b>	<p>Impor um imposto em todo pneu novo</p> <p>Financiar P&amp;D para aumentar segurança de pneus</p>
<b>Aumentar a recauchutagem de pneus</b>	<p>Aumentar o custo de pneus novos</p> <p>Prover incentivo a consumidores</p> <p>Informar o público dos benefícios da recauchutagem (segurança, econômico, ambiental) por de meios de comunicação de massa.</p> <p>Aumentar a eficiência da coleta (reduzir custo do processo recauchutagem)</p> <p>Melhorar ensaios não-destrutivos que promovam um aumento na segurança</p> <p>Contratos de serviço (manutenção de frotas)</p>
<b>Aumentar os usos para borracha reciclada</b>	<p>Desenvolver alternativas e mercados</p> <p>Incentivos para usos de materiais reciclados</p>
<b>Aumentar a proporção de borracha reutilizável (desulfurada) em pneus novos</b>	<p>Desenvolver tecnologia para reduzir custo</p> <p>Prover incentivos a produção de pneu com borracha reciclada</p> <p>Impor um imposto para venda pneu de material virgem</p>

### Recomendações

Analisando-se os dados mencionados, as seguintes propostas atacam de maneira mais significativas os problemas ambientais associados ao consumo tradicional de pneu.

#### Estratégia 1: Educação em recauchutagem e manutenção de pneu

Nota-se que a recauchutagem reduz os efeitos negativos de consumo de pneu em toda categoria de impacto. A recauchutagem em empresas de transporte ganhou popularidade devido ao custo reduzido, mas a popularidade está limitada pela impressão errônea que eles são menos duráveis ou seguros que um pneu novo <sup>[137]</sup>. Pneus de caminhão geralmente serão recauchutados duas ou três vezes o que pode resultar em reduções de recurso e uso de energia da ordem de 70% em comparação a pneus novos. Em uma frota de caminhões as despesas com pneus são um dos principais itens de orçamento e as economias de custo devido à recauchutagem, faz dela uma alternativa atraente. Apoiar a informação e educação, fazer campanhas aos gerentes de frotas e caminhoneiros independentes pode ajudar reduzir a demanda de pneus novos além de uma economia para as empresas.

Em veículos de passageiro, pneus são relativamente baratos e são percebidos como custo de conserto que só é incorrido algumas vezes durante a propriedade do carro. As diferenças econômicas são bastante menores e precisam ser mais trabalhadas, do ponto de vista da educação, para se superar a reputação de segurança reduzida. Porém, apenas a calibragem e balanceamento dos pneus podem estender a vida útil por até 40% <sup>[138]</sup>. Uma estratégia de promover a manutenção de pneus junto aos consumidores poderia reduzir produção de pneu significativamente a um custo relativamente baixo.

#### Estratégia 2: Combustão controlada pneus

A recuperação de energia foi uma das primeiras formas de reciclagem de pneus. As características inerentes ao pneu o tornam muito competitivo neste mercado. Como citado anteriormente, o valor energético de pneus é superior a muitos combustíveis tradicionalmente utilizados. E este trabalho, em específico, sustem esta estratégia de intervenção, apresentando como

um caminho viável tecnologicamente e ambientalmente, a utilização de pneus como combustíveis.

### *Estratégia 3: Pirólise de pneus*

O processo de pirólise tem sido usado na Europa desde o final do século XVIII. A partir da década de 80, iniciaram-se os estudos aplicados a pirólise de pneus. Estes estudos atualmente se intensificaram devido, principalmente, aos constantes problemas ambientais ocasionados pelo mal uso de pneus como combustível suplementar <sup>[11]</sup>.

Como já citado, a possibilidade de geração de produtos mais valorizados como combustíveis líquidos ou formas nobres de carbono como: carvões ativados, negros de fumo e fibras de carbono contribuíram para o avanço desta técnica. A utilização destes "novos" combustíveis também apresenta menores inconvenientes no uso destes materiais, ou seja, há uma diminuição na emissão de poluentes apenas pela substituição, mesmo sem alterações das práticas adotadas. Particularmente o Brasil por apresentar um déficit em combustíveis fósseis possibilita uma maior valorização destes produtos do que outros países, tornando a pirólise ainda mais competitiva <sup>[36]</sup>.

Semelhantemente a combustão, o efeito estufa e a acidificação, devem ser analisados em função da substituição de combustíveis ou mesmo de matéria prima, e não simplesmente como uma rota alternativa no ciclo de pneus. Um outro efeito benéfico da pirólise é de produzir combustíveis de queima mais limpa.

## **CONCLUSÕES**

---

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1. Através da análise térmica, pode-se observar que a pirólise de pneus é caracterizada por uma etapa que pode ser subdividida em dois passos: a pirólise de NR e a pirólise de SBR. Também, o processo de oxidação, apresenta dois estágios devido à mudança de comportamento entre a combustão dos produtos voláteis da pirólise e do coque.
2. A análise térmica revelou que há a formação média de 34% de material volátil entre as temperaturas de 330-460°C (atmosferas inertes), sendo possível a quase total (94% em média) oxidação dos produtos sob atmosfera oxidante entre temperaturas de 320-720°C.
3. As reações endotérmicas da pirólise apresentam um consumo de energia da ordem de 12 a 17% do total de energia liberado durante as reações de combustão.
4. Os ensaios de combustão e pirólise conduzidos no aparato experimental utilizado, demonstraram que: a temperatura do forno primário, a existência de um forno secundário (afterburner), a existência de um filtro cerâmico e a composição da atmosfera do forno apresentaram pronunciados efeitos nas emissões provenientes dos pneus.
5. Durante o processo de combustão denominado simples, aumentando-se a temperatura do forno primário aumentou-se as emissões de CO, NO<sub>x</sub>, material particulado e de forma mais sutil de CO<sub>2</sub>. O afterburner reduziu drasticamente as emissões de CO, fuligem e PAH's enquanto as emissões de CO<sub>2</sub> aumentaram. Muitos PAH's multi-anéis, como o Benzo[a]pireno foram eficientemente eliminados pelo afterburner. Metade das partículas (aglomerados) emitidas pelo forno primário, apresentou um diâmetro aerodinâmico abaixo de um micron, que por sua vez apresenta um maior teor de PAH's, e, portanto afetam mais

gravemente à saúde. Estas partículas, entretanto, foram preferencialmente oxidadas no afterburner.

6. Durante o processo de pirólise, notou-se que as emissões de CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> foram menores que as observadas durante a combustão simples. As emissões de CO<sub>2</sub> foram cerca de duas ordens de grandeza inferiores. A formação de óleos foi mais abundante às mais baixas temperaturas de ensaio, enquanto a produção de gás foi mais significativa a temperaturas mais altas. O aumento da temperatura do forno primário provocou, em geral, uma redução das emissões, porém implicou na maior formação de PAH's. Estes, por sua vez, apresentaram uma redução da massa molecular e do número de anéis aromáticos com o aumento da temperatura.
7. Durante o processo de combustão na presença do filtro cerâmico, com o aumento da temperatura do forno primário reduziu-se as emissões de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, material particulado e de PAH's. O afterburner reduziu drasticamente as emissões de CO, fuligem e PAH's. Já as emissões de CO<sub>2</sub>, além de aumentarem com o aumento da temperatura do forno primário e a residência no afterburner, apresentaram um aumento em relação ao processo de combustão simples indicando uma combustão mais eficiente. A drástica redução da emissão de material particulado, cerca de 85% no afterburner, foi ainda maior quando comparada com o processo simples, isto é, cerca de 99% de redução.
8. Durante os ensaios combinados de pirólise e combustão, aumentando-se a temperatura do forno primário, um comportamento bi-modal foi observado para todas as emissões exceto as emissões de CO. Esta variação foi fruto da migração entre um regime pirolítico para uma chama de pré-mistura rica em oxigênio. Em razão das temperaturas atingidas nesta chama as emissões de CO e NO<sub>x</sub>, apresentaram importantes aumentos, cerca de duas e uma ordem de magnitude, respectivamente. As emissões de CO<sub>2</sub> apresentaram um pronunciado aumento em relação ao processo simples, além de uma drástica redução da emissão de material particulado de cerca de 99%.



Esta redução, diferentemente das demais, se deu principalmente na redução do tamanho médio das partículas, favorecida pelo maior teor de óleo advindo da pirólise das amostras. A formação de naftaleno, responsável por um aumento de 50 a 100% das emissões de PAH's do segundo forno, não foi acompanhada pelos demais PAH's que, de maneira geral, apresentaram reduções em relação a todos os outros processos.

9. Do conjunto de todas as emissões obtidas nos processos de combustão simples, com a utilização do filtro cerâmico e do processo combinado nota-se que os valores de emissões apresentam-se mais favoráveis ao processo que combinou a pirólise e a combustão, principalmente se levado em conta a quantidade de pneu e oxigênio introduzidos no forno primário, que foram constantes.
10. A eficiência de combustão indicada pelo balanço de carbono seguiu a seguinte ordem crescente: Combustão simples em dois estágios ⇒ Combustão em dois estágios com uso de filtro cerâmico ⇒ Pirólise seguida de combustão. A eficiência de combustão traduz uma menor emissão de diversos poluentes, sendo tão menos nocivo ao ambiente o processo que melhor eficiência produza.
11. As eficiências alcançadas nos processos com o filtro cerâmico e de pirólise seguido de combustão permitem afirmar, que, contrariamente as práticas adotadas no passado onde o controle da poluição era exíguo ou nenhum, é possível de se obter uma combustão de pneus controlada de tal forma que, a obtenção de energia a partir de pneus seja a principal técnica para a reciclagem de pneus.

## **ANEXO**

---

Tabelas apresentando os teores individuais dos PAH's, analisados nos experimentos de combustão e pirólise.

### Ensaio de Combustão

---

<b>Forno Primário:</b>	Tabela 30
<b>Forno Secundário:</b>	Tabela 31

### Ensaio de Pirólise

---

<b>Forno Primário:</b>	Tabela 32
<b>Forno Secundário:</b>	Tabela 33

### Ensaio de Combustão Utilizando Filtragem a Quente

---

<b>Forno Primário:</b>	Tabela 34
<b>Forno Secundário:</b>	Tabela 35

### Ensaio Combinado de Pirólise e Combustão

---

<b>Forno Primário:</b>	Tabela 36
<b>Forno Secundário:</b>	Tabela 37

**Tabela 30 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de combustão.**

Composto (µg/g pneu queimado)	Temperatura do Forno Primário					
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
<i>Estireno</i>	314,4	394,2	269,2	199,9	95,1	18,4
<i>Benzaldeído</i>	38,0	21,6	21,3	16,9	15,9	15,2
<i>Fenol</i>	42,4	30,9	28,8	15,7	36,0	53,1
<i>Indeno</i>	196,4	276,7	362,5	99,3	8,8	25,9
<i>Naftaleno</i>	2800,7	2917,6	2668,1	2292,6	2007,8	1722,0
<i>Benzotiofeno</i>	14,4	28,3	36,7	0,0	38,5	5,1
<i>2-Metilnaftaleno</i>	187,7	259,1	235,5	157,6	55,5	10,5
<i>1-Metilnaftaleno</i>	124,7	186,2	159,2	100,3	32,3	8,7
<i>Bifenileno</i>	20,0	32,3	26,7	15,8	8,1	6,0
<i>Bifenil</i>	147,7	205,7	188,9	192,1	124,9	78,2
<i>Acenaftaleno</i>	56,8	86,8	81,4	63,4	21,0	6,0
<i>Acenaftileno</i>	407,4	611,6	624,6	537,7	282,5	146,1
<i>Dibenzofurano</i>	20,5	31,3	27,5	38,0	37,2	37,7
<i>Fluoreno</i>	121,4	226,4	200,7	213,2	74,3	37,2
<i>2-Metil-fluoreno</i>	21,0	33,9	24,7	34,4	8,7	6,1
<i>1-Metilfluoreno</i>	17,9	20,6	17,5	18,3	4,7	4,1
<i>Dibenzotiofeno</i>	11,6	40,5	32,9	28,9	34,6	26,0
<i>Fenantreno</i>	450,7	646,2	511,2	642,8	374,3	245,7
<i>Antraceno</i>	36,2	56,8	64,7	148,0	76,2	16,6
<i>3-Metil-fenantreno</i>	11,4	18,6	14,4	15,5	5,7	3,1
<i>2-Metilfenantreno</i>	19,2	36,0	31,8	34,0	7,8	1,7
<i>2-Metil-antraceno</i>	20,8	39,5	35,5	39,8	9,0	2,1
<i>4H-Ciclopenta[de]ffenantreno</i>	17,0	61,4	45,8	40,0	21,4	9,9
<i>4-Metilfenantreno</i>	13,2	25,4	22,1	22,7	5,2	1,5
<i>1-Metilfenantreno</i>	8,1	30,0	21,9	21,6	5,7	1,7
<i>Fluoranteno</i>	144,7	268,4	264,0	279,6	206,1	137,5
<i>Acefenantrileno</i>	81,1	162,1	84,0	156,8	82,1	36,4
<i>Pireno</i>	138,1	271,9	275,1	287,2	198,6	94,9
<i>Benzo[a]fluoreno</i>	11,2	53,7	36,5	38,0	14,4	3,7
<i>11H-Benzo[b]fluoreno</i>	13,0	23,5	24,0	46,1	14,2	2,0
<i>1-Metil-pireno</i>	14,6	14,6	12,5	14,7	3,8	0,4
<i>Benzo[ghi]fluoranteno</i>	27,4	54,5	51,4	54,3	43,2	22,5
<i>Benzo[c]fenantreno</i>	6,0	12,7	11,6	11,2	4,9	2,4
<i>Ciclopenta[cd]pireno</i>	60,5	113,5	102,4	99,9	50,8	16,2
<i>Benz[a]antraceno</i>	47,7	119,9	103,6	116,2	80,5	25,1
<i>Trifenileno</i>	18,9	13,4	9,2	9,1	10,9	9,0
<i>Criseno</i>	21,9	30,9	41,3	61,5	53,1	1,4
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	27,5	56,3	49,4	54,5	42,4	29,2
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	7,0	31,8	23,2	25,4	26,1	9,3
<i>Benzo[a]fluoranteno</i>	20,8	44,6	41,2	42,6	24,5	8,2
<i>Benzo[e]pireno</i>	18,4	39,0	37,7	37,7	30,1	16,1
<i>Benzo[a]pireno</i>	39,5	81,6	79,9	84,8	55,4	20,6
<i>Perileno</i>	8,0	13,2	14,0	13,1	7,5	5,4
<i>Dibenz[a,j]antraceno</i>	0,0	2,6	2,7	3,6	4,5	0,7
<i>Indeno[7,1,2,3-cde]criseno</i>	0,0	5,8	7,0	7,2	9,8	1,3
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	12,2	13,3	16,0	30,2	29,5	3,5
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	15,0	40,5	35,0	32,8	23,6	11,9
<i>Antantreno</i>	4,3	31,1	13,6	17,4	7,3	6,0
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	1,2	1,9	3,7	7,5	6,9	0,8
<i>Benzo[b]criseno</i>	0,5	4,4	3,9	6,6	5,9	0,4
<i>Piceno</i>	0,0	2,4	3,5	5,0	4,0	0,1
<b>Total (mg/g pneu queimado)</b>	<b>5,86</b>	<b>7,83</b>	<b>7,10</b>	<b>6,53</b>	<b>4,40</b>	<b>2,95</b>

**Tabela 31 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de combustão.**

Composto ( $\mu\text{g/g}$ pneu queimado)	Temperatura do Forno Primário					
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
<i>Estireno</i>	36,7	18,8	4,6	4,0	2,9	6,6
<i>Benzaldeído</i>	9,3	4,7	6,9	5,5	1,1	5,4
<i>Fenol</i>	2,1	3,0	1,2	2,0	0,0	1,3
<i>Indeno</i>	4,9	5,1	4,9	1,9	2,0	4,1
<i>Naftaleno</i>	1584,0	1457,0	1403,1	1296,1	1390,0	1290,0
<i>Benzotiofeno</i>	0,6	1,2	1,0	0,6	1,2	0,4
<i>2-Metilnaftaleno</i>	8,2	3,3	2,7	7,0	4,4	3,5
<i>1-Metilnaftaleno</i>	7,0	2,7	1,9	4,8	3,4	3,1
<i>Bifenileno</i>	6,0	0,7	2,3	2,7	0,7	2,0
<i>Bifenil</i>	66,2	49,9	31,8	43,6	52,1	37,8
<i>Acenaftaleno</i>	11,8	2,3	0,7	0,5	1,9	1,1
<i>Acenaftileno</i>	98,8	14,9	15,7	16,4	23,9	28,7
<i>Dibenzofurano</i>	8,5	2,3	3,4	3,3	2,8	4,9
<i>Fluoreno</i>	69,1	10,4	7,9	7,5	15,9	10,9
<i>2-Metil-fluoreno</i>	28,5	15,9	2,4	10,6	1,8	2,2
<i>1-Metil-fluoreno</i>	16,9	9,4	1,1	0,9	0,0	1,0
<i>Dibenzotiofeno</i>	17,9	1,1	0,2	0,2	1,3	0,5
<i>Fenantreno</i>	226,9	148,3	51,4	66,3	57,0	141,0
<i>Antraceno</i>	39,3	3,6	2,7	3,0	6,0	4,8
<i>3-Metil-fenantreno</i>	5,5	4,4	0,9	0,7	0,7	0,6
<i>2-Metil-fenantreno</i>	8,4	1,5	0,3	1,1	0,4	1,0
<i>2-Metil-antraceno</i>	9,4	1,7	0,3	1,6	0,3	1,0
<i>4H-Ciclopenta[deff]fenantreno</i>	15,5	2,7	1,1	0,8	1,5	1,4
<i>4-Metil-fenantreno</i>	6,4	0,7	0,3	0,5	0,3	0,6
<i>1-Metil-fenantreno</i>	7,2	1,3	0,2	0,2	0,3	0,8
<i>Fluoranteno</i>	72,2	19,1	14,8	15,6	7,5	45,5
<i>Acefenantrileno</i>	39,7	4,0	2,4	2,8	1,4	10,2
<i>Pireno</i>	68,1	13,6	8,2	7,8	4,3	22,5
<i>Benzo[a]fluoreno</i>	13,3	0,9	0,6	0,0	0,0	0,5
<i>11H-Benzo[b]fluoreno</i>	12,8	0,2	0,3	0,2	0,0	0,5
<i>1-Metil-pireno</i>	4,6	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
<i>Benzo[ghi]fluoranteno</i>	13,4	0,5	1,3	1,1	0,3	1,2
<i>Benzo[c]fenantreno</i>	3,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2
<i>Ciclopenta[cd]pireno</i>	24,3	0,0	0,5	0,8	0,0	1,0
<i>Benz[a]antraceno</i>	29,2	1,2	2,2	2,1	1,0	1,8
<i>Trifenileno</i>	4,0	1,3	0,8	0,4	0,8	0,7
<i>Criseno</i>	20,5	0,5	1,9	1,8	0,7	0,0
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	13,8	0,6	1,4	1,1	0,6	0,3
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	8,9	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[a]fluoranteno</i>	10,6	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0
<i>Benzo[e]pireno</i>	11,1	0,2	2,1	0,3	0,0	0,0
<i>Benzo[a]pireno</i>	18,8	0,2	0,3	0,1	0,0	0,0
<i>Perileno</i>	7,2	4,6	3,6	3,7	0,0	2,3
<i>Dibenz[a,j]antraceno</i>	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Indeno[7,1,2,3-cdeff]criseno</i>	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	7,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Antantreno</i>	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[b]criseno</i>	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Piceno</i>	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Total (mg/g pneu queimado)</b>	<b>2,70</b>	<b>1,81</b>	<b>1,59</b>	<b>1,52</b>	<b>1,59</b>	<b>1,64</b>

**Tabela 32 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de pirólise.**

Composto (µg/g pneu pirolizado)	Temperatura do Forno Primário					
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
<i>Estireno</i>	387,9	712,6	2714,5	1797,0	2056,5	2047,7
<i>Benzaldeído</i>	8,8	12,4	43,4	31,2	7,3	15,1
<i>Fenol</i>	29,6	4,1	24,6	25,2	15,0	28,4
<i>Indeno</i>	11,1	92,7	1195,2	1347,1	1373,8	2747,6
<i>Naftaleno</i>	1458,1	1689,8	3479,5	5045,4	7794,4	19813,7
<i>Benzotiofeno</i>	3,7	8,5	30,1	54,6	109,2	682,3
<i>2-Metilnaftaleno</i>	29,5	71,3	662,2	1604,3	1480,6	1210,8
<i>1-Metilnaftaleno</i>	41,3	70,3	589,6	1101,6	1029,2	715,8
<i>Bifenileno</i>	3,1	3,5	31,5	20,8	42,5	115,8
<i>Bifenil</i>	82,8	87,9	667,2	454,6	913,5	1133,8
<i>Acenaftaleno</i>	5,6	15,8	152,2	370,5	541,6	528,3
<i>Acenaftileno</i>	55,6	67,6	815,8	1015,1	2127,6	3336,2
<i>Dibenzofurano</i>	11,5	6,9	31,5	40,5	35,3	22,3
<i>Fluoreno</i>	44,5	55,5	344,4	395,9	970,6	717,5
<i>2-Metil-fluoreno</i>	21,2	16,4	93,0	83,0	118,1	53,8
<i>1-Metil-fluoreno</i>	8,2	10,3	47,0	45,7	72,5	32,8
<i>Dibenzotiofeno</i>	53,6	6,1	62,8	50,3	114,0	171,7
<i>Fenantreno</i>	239,4	87,7	626,8	702,6	1879,4	1999,2
<i>Antraceno</i>	27,0	20,4	174,7	236,1	639,0	638,5
<i>3-Metil-fenantreno</i>	8,2	6,3	29,6	27,6	49,7	27,3
<i>2-Metil-fenantreno</i>	6,2	14,4	33,5	152,0	199,7	117,1
<i>2-Metil-antraceno</i>	7,0	9,2	37,7	158,7	219,6	131,6
<i>4H-Ciclopenta[deff]fenantreno</i>	6,4	5,3	42,1	69,4	163,0	145,9
<i>4-Metil-fenantreno</i>	6,2	4,7	28,2	109,4	127,3	68,2
<i>1-Metil-fenantreno</i>	6,6	7,7	33,0	114,1	154,4	80,0
<i>Fluoranteno</i>	26,6	28,4	289,0	145,0	476,6	758,4
<i>Acefenantrileno</i>	12,3	8,7	125,9	156,9	392,9	419,3
<i>Pireno</i>	51,7	42,9	304,2	221,9	639,6	966,1
<i>Benzo[a]fluoreno</i>	7,0	6,2	31,4	101,8	207,6	142,4
<i>11H-Benzo[b]fluoreno</i>	5,2	4,1	35,6	97,5	198,0	150,0
<i>1-Metil-pireno</i>	10,9	6,7	15,2	50,6	62,0	44,8
<i>Benzo[ghi]fluoranteno</i>	6,0	5,0	46,8	19,9	80,2	133,6
<i>Benzo[c]fenantreno</i>	0,0	0,2	11,4	7,9	17,5	22,4
<i>Ciclopenta[cd]pireno</i>	2,5	4,0	19,1	58,9	160,1	262,7
<i>Benz[aj]antraceno</i>	7,7	4,6	96,1	105,3	381,6	471,2
<i>Trifenileno</i>	3,4	1,0	5,6	21,4	98,2	115,3
<i>Criseno</i>	2,2	2,7	62,5	34,6	176,9	208,0
<i>Benzo[h]fluoranteno</i>	4,6	2,8	21,9	27,9	110,6	169,5
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	1,1	0,8	28,1	11,2	59,8	100,4
<i>Benzo[a]fluoranteno</i>	0,3	0,5	26,6	21,6	88,2	116,3
<i>Benzo[e]pireno</i>	4,9	5,2	39,1	24,1	81,2	126,7
<i>Benzo[a]pireno</i>	2,0	2,7	87,3	37,5	197,9	302,8
<i>Perileno</i>	1,4	0,8	22,9	7,0	17,2	30,3
<i>Dibenz[a,j]antraceno</i>	0,0	0,0	0,0	1,1	15,4	18,5
<i>Indeno[7,1,2,3-cde]criseno</i>	0,0	0,0	10,7	0,0	6,1	24,6
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	0,4	0,3	47,1	2,8	36,2	82,2
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	3,6	1,7	42,9	6,1	48,8	102,8
<i>Antantreno</i>	0,8	1,2	18,6	5,8	17,3	56,1
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	0,1	0,0	1,1	1,2	21,9	25,4
<i>Benzo[h]criseno</i>	0,0	0,0	0,0	3,4	27,5	31,5
<i>Piceno</i>	0,0	0,0	0,0	2,9	20,1	19,2
<b>Total (mg/g pneu pirolizado)</b>	<b>2,7</b>	<b>3,22</b>	<b>13,4</b>	<b>16,2</b>	<b>25,9</b>	<b>41,5</b>

**Tabela 33 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de pirólise.**

Composto (µg/g pneu pirolizado)	Temperatura do Forno Primário					
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
<i>Estireno</i>	1286,6	1363,2	1143,0	1133,9	2060,0	852,7
<i>Benzaldeído</i>	6,8	5,8	6,0	6,0	3,6	5,4
<i>Fenol</i>	1,3	5,0	4,8	4,5	4,2	3,6
<i>Indeno</i>	1262,0	1416,0	938,0	1691,3	1649,9	1012,6
<i>Naftaleno</i>	6635,5	8786,5	8635,2	12259,3	13635,5	12023,9
<i>Benzotiofeno</i>	179,1	164,9	152,2	276,1	284,3	372,1
<i>2-Metilnaftaleno</i>	442,0	609,3	452,1	833,3	937,9	558,6
<i>1-Metilnaftaleno</i>	283,3	382,9	313,1	447,4	538,7	309,1
<i>Bifenileno</i>	131,3	125,3	88,5	208,0	142,6	144,5
<i>Bifenil</i>	374,3	299,0	448,4	793,7	1000,2	809,7
<i>Acenaftaleno</i>	236,3	298,3	210,7	476,7	470,9	388,8
<i>Acenaftileno</i>	2158,2	2470,0	1785,5	4405,1	3665,1	3482,1
<i>Dibenzofurano</i>	15,5	16,2	16,9	32,4	27,1	40,5
<i>Fluoreno</i>	708,2	765,3	662,4	1373,9	1464,7	1321,0
<i>2-Metil-fluoreno</i>	40,2	31,7	63,7	61,0	101,8	83,6
<i>1-Metil-fluoreno</i>	23,6	17,6	37,4	32,9	56,8	51,2
<i>Dibenzotiofeno</i>	126,6	134,8	112,5	266,5	281,6	386,0
<i>Fenantreno</i>	1272,2	1453,5	1471,5	3301,8	3825,0	4426,3
<i>Antraceno</i>	482,5	547,5	488,5	1178,5	1256,1	1566,6
<i>3-Metil-fenantreno</i>	22,7	23,0	37,8	38,9	45,4	58,5
<i>2-Metil-fenantreno</i>	41,5	57,7	62,2	99,9	140,7	194,0
<i>2-Metil-antraceno</i>	50,9	66,9	71,4	116,5	167,2	225,9
<i>4H-Ciclopenta[de]fenantreno</i>	146,2	147,2	122,0	261,0	257,1	344,3
<i>4-Metil-fenantreno</i>	30,1	41,3	44,8	54,3	74,2	99,2
<i>1-Metil-fenantreno</i>	18,0	36,5	48,5	64,0	99,1	127,2
<i>Fluoranteno</i>	637,9	615,4	627,3	1430,6	1321,2	2061,6
<i>Acefenantrileno</i>	370,9	372,6	330,7	720,8	722,2	1075,7
<i>Pireno</i>	606,9	708,0	683,8	1600,2	1445,1	2440,2
<i>Benzo[a]fluoreno</i>	109,7	110,4	98,2	179,5	213,5	318,3
<i>11H-Benzo[b]fluoreno</i>	124,3	135,0	109,5	212,1	239,4	355,2
<i>1-Metil-pireno</i>	22,8	22,4	26,5	38,2	55,5	76,4
<i>Benzo[ghi]fluoranteno</i>	119,1	108,0	109,0	253,6	228,2	400,3
<i>Benzo[c]fenantreno</i>	47,0	37,8	29,7	64,0	51,6	78,1
<i>Ciclopenta[cd]pireno</i>	285,1	146,9	183,3	548,1	449,9	786,3
<i>Benz[fa]antraceno</i>	311,3	327,1	308,4	788,2	850,2	1347,8
<i>Trifenileno</i>	46,6	24,5	24,6	56,8	75,5	147,1
<i>Criseno</i>	167,5	197,0	214,4	215,1	595,1	323,5
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	111,4	42,4	102,4	317,4	318,4	576,5
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	80,1	75,6	77,4	218,1	199,9	336,5
<i>Benzo[a]fluoranteno</i>	104,3	95,8	98,8	234,1	238,2	378,6
<i>Benzo[e]pireno</i>	73,8	84,8	90,6	222,7	221,9	389,7
<i>Benzo[a]pireno</i>	181,1	216,7	217,5	559,0	523,5	945,0
<i>Perileno</i>	28,7	34,5	29,4	83,5	62,9	127,9
<i>Dibenz[a,j]antraceno</i>	13,0	4,2	11,2	19,6	56,4	38,0
<i>Indeno[7,1,2,3-cde]criseno</i>	19,5	8,5	18,3	44,9	61,3	60,2
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	53,0	94,6	101,0	104,2	200,2	217,1
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	65,8	92,3	91,4	220,5	165,0	383,4
<i>Antantreno</i>	33,7	42,6	25,9	173,4	75,4	276,6
<i>Dibenz[fa,h]antraceno</i>	16,3	25,7	18,3	35,6	74,3	94,8
<i>Benzo[b]criseno</i>	19,3	30,3	21,5	44,8	87,2	119,7
<i>Piceno</i>	9,8	17,0	12,3	25,7	56,7	51,0
<b>Total (mg/g pneu pirolizado)</b>	<b>19,6</b>	<b>22,9</b>	<b>21,1</b>	<b>37,8</b>	<b>40,8</b>	<b>42,3</b>

**Tabela 34 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios de combustão utilizando filtragem à quente.**

Composto (µg/g pneu queimado)	Temperatura do Forno Primário					
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
<i>Estireno</i>	275,6	290,7	141,9	107,1	43,2	11,9
<i>Benzaldeído</i>	33,3	19,4	22,5	26,6	19,3	4,4
<i>Fenol</i>	17,4	20,8	9,9	18,7	15,3	7,1
<i>Indeno</i>	161,0	255,3	181,0	65,9	21,6	2,8
<i>Naftaleno</i>	2538,0	2787,1	2680,2	2714,6	2516,4	2416,7
<i>Benzotiofeno</i>	32,4	37,4	45,5	33,7	35,6	10,3
<i>2-Metilnaftaleno</i>	171,7	178,7	195,4	70,2	24,7	12,5
<i>1-Metilnaftaleno</i>	126,1	127,9	123,0	52,2	16,6	9,3
<i>Bifenileno</i>	17,7	12,9	8,0	5,3	2,2	1,3
<i>Bifenil</i>	176,4	158,8	124,8	148,8	84,5	63,0
<i>Acenaftaleno</i>	62,8	56,7	50,0	31,7	8,2	5,5
<i>Acenaftileno</i>	405,6	403,7	350,4	301,1	132,5	83,1
<i>Dibenzofurano</i>	22,9	25,1	23,7	47,4	36,2	28,7
<i>Fluoreno</i>	116,5	121,2	87,5	78,9	20,1	19,4
<i>2-Metil-fluoreno</i>	19,4	14,0	10,3	9,9	2,9	3,2
<i>1-Metil-fluoreno</i>	10,9	8,0	5,9	5,1	1,2	1,4
<i>Dibenzotiofeno</i>	24,4	26,7	29,4	24,3	18,9	12,3
<i>Fenantreno</i>	289,0	310,6	326,3	292,7	153,7	98,8
<i>Antraceno</i>	66,9	78,0	78,1	51,3	20,7	12,9
<i>3-Metil-fenantreno</i>	12,1	8,0	5,5	4,0	1,6	1,1
<i>2-Metil-fenantreno</i>	15,9	17,1	16,5	8,5	2,6	1,7
<i>2-Metil-antraceno</i>	17,5	19,0	17,5	9,4	2,9	1,9
<i>4H-Ciclopenta[deff]enantreno</i>	24,5	23,7	17,0	10,1	3,8	2,2
<i>4-Metil-fenantreno</i>	9,2	9,3	7,1	3,0	0,7	0,0
<i>1-Metil-fenantreno</i>	13,4	13,5	10,9	6,8	2,0	1,2
<i>Fluoranteno</i>	111,6	128,0	126,4	98,8	73,0	21,9
<i>Acefenantrileno</i>	60,8	69,1	56,7	33,0	19,7	5,1
<i>Pireno</i>	110,5	132,1	135,7	83,1	58,3	15,6
<i>Benzo[a]fluoreno</i>	23,3	19,8	11,6	2,2	1,9	1,1
<i>11H-Benzo[b]fluoreno</i>	20,2	16,0	8,5	4,2	1,4	0,0
<i>1-Metil-pireno</i>	7,5	7,0	5,8	2,0	0,7	0,0
<i>Benzo[ghi]fluoranteno</i>	23,0	26,6	24,8	17,5	12,4	2,7
<i>Benzo[c]fenantreno</i>	4,9	4,8	3,3	1,4	0,7	0,0
<i>Ciclopenta[cd]pireno</i>	38,3	40,4	29,4	11,8	7,5	0,0
<i>Benzo[a]antraceno</i>	48,2	56,1	47,7	29,8	16,7	3,5
<i>Trifenileno</i>	21,2	11,4	21,8	10,9	4,9	0,0
<i>Criseno</i>	15,6	28,1	14,2	18,6	13,4	2,8
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	19,0	19,4	13,3	20,7	14,3	1,3
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	12,9	14,6	12,5	8,7	5,5	0,9
<i>Benzo[a]fluoranteno</i>	13,8	17,4	14,8	7,6	4,3	0,0
<i>Benzo[e]pireno</i>	14,9	18,3	17,2	12,7	8,5	1,7
<i>Benzo[a]pireno</i>	29,9	37,8	33,3	17,6	10,5	1,6
<i>Perileno</i>	4,6	5,3	3,9	2,4	1,5	0,0
<i>Dibenz[a,j]antraceno</i>	1,0	1,1	1,5	1,0	0,7	0,0
<i>Indeno[7,1,2,3-cde]criseno</i>	3,1	2,2	2,0	1,5	0,7	0,0
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	3,8	7,9	8,4	6,9	5,3	0,0
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	15,7	19,5	18,4	9,1	6,1	0,0
<i>Antantreno</i>	10,5	7,1	12,6	3,8	1,3	0,0
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	0,5	0,7	1,8	0,5	0,6	0,0
<i>Benzo[b]criseno</i>	0,8	1,6	1,4	2,0	0,7	0,0
<i>Piceno</i>	2,8	1,5	1,9	0,7	0,3	0,0
<b>Total (mg/g pneu queimado)</b>	<b>5,28</b>	<b>5,72</b>	<b>5,20</b>	<b>4,54</b>	<b>3,46</b>	<b>2,87</b>

**Tabela 35 - Composição dos gases de exaustão do forno secundário durante os ensaios de combustão utilizando filtragem à quente.**

Composto (µg/g pneu queimado)	Temperatura do Forno Primário					
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
<i>Estireno</i>	1,0	0,1	0,1	0,1	1,5	0,0
<i>Benzaldeído</i>	3,3	3,0	2,8	2,0	2,6	1,9
<i>Fenol</i>	1,0	0,4	0,0	1,2	1,5	0,7
<i>Indeno</i>	0,9	1,2	0,9	10,5	8,9	0,8
<i>Naftaleno</i>	1727,2	1512,9	1668,6	1598,4	1811,2	1309,3
<i>Benzotiofeno</i>	1,0	0,6	0,1	1,4	2,0	0,0
<i>2-Metilnaftaleno</i>	2,4	2,5	3,3	6,3	3,7	2,9
<i>1-Metilnaftaleno</i>	1,5	1,8	2,1	4,3	2,8	2,0
<i>Bifenileno</i>	0,3	0,1	0,1	1,4	0,1	0,0
<i>Bifenil</i>	25,0	29,5	32,0	48,1	24,5	23,7
<i>Acenaftaleno</i>	0,4	0,1	0,7	2,0	0,1	0,9
<i>Acenaftileno</i>	11,0	8,3	11,9	29,6	16,2	9,8
<i>Dibenzofurano</i>	0,8	0,8	1,1	6,6	5,3	1,4
<i>Fluoreno</i>	4,9	5,3	6,3	11,5	6,7	5,1
<i>2-Metil-fluoreno</i>	0,5	0,1	0,1	1,0	0,1	0,0
<i>1-Metil-fluoreno</i>	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Dibenzotiofeno</i>	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0
<i>Fenantreno</i>	30,6	23,3	21,8	33,6	15,3	14,5
<i>Antraceno</i>	1,9	1,3	1,7	3,7	1,4	1,8
<i>3-Metil-fenantreno</i>	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>2-Metil-fenantreno</i>	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>2-Metil-antraceno</i>	0,2	0,0	0,0	0,5	0,1	0,0
<i>4H-Ciclopenta[deff]fenantreno</i>	0,5	0,1	0,2	1,4	1,0	0,6
<i>4-Metil-fenantreno</i>	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>1-Metil-fenantreno</i>	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Fluoranteno</i>	17,0	3,8	4,2	9,8	6,5	4,1
<i>Acefenantrileno</i>	4,7	0,2	0,5	1,8	1,1	0,7
<i>Pireno</i>	10,7	1,9	2,2	5,2	3,3	2,5
<i>Benzo[a]fluoreno</i>	1,0	0,1	0,1	0,5	0,1	0,0
<i>11H-Benzo[b]fluoreno</i>	1,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,0
<i>1-Metil-pireno</i>	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[ghi]fluoranteno</i>	6,9	0,2	0,2	1,0	0,8	0,0
<i>Benzo[c]fenantreno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Ciclopenta[cd]pireno</i>	2,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
<i>Benzo[a]antraceno</i>	17,2	1,5	1,3	0,7	0,8	0,0
<i>Trifenileno</i>	15,8	0,1	0,3	0,4	0,4	0,0
<i>Criseno</i>	0,1	0,0	0,0	0,6	0,5	0,0
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	32,8	5,2	1,4	3,0	2,2	0,0
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	5,5	0,7	0,2	0,4	0,2	0,0
<i>Benzo[a]fluoranteno</i>	4,8	0,5	0,1	0,2	0,1	0,0
<i>Benzo[e]pireno</i>	10,2	1,6	0,5	0,8	0,5	0,0
<i>Benzo[a]pireno</i>	8,1	0,7	0,3	0,0	0,5	0,0
<i>Perileno</i>	4,0	0,9	2,4	2,1	2,1	0,0
<i>Dibenz[a,j]antraceno</i>	1,4	0,3	0,1	0,2	0,1	0,0
<i>Indeno[7,1,2,3-cde]criseno</i>	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	11,1	1,2	0,8	0,7	0,7	0,0
<i>Antantreno</i>	5,4	0,5	0,0	0,3	0,1	0,0
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	4,0	0,7	0,2	0,7	0,2	0,0
<i>Benzo[b]criseno</i>	5,7	0,5	0,2	1,1	0,5	0,0
<i>Piceno</i>	2,6	0,4	0,1	0,4	0,0	0,0
<b>Total (mg/g pneu queimado)</b>	<b>1,99</b>	<b>1,61</b>	<b>1,77</b>	<b>1,80</b>	<b>1,93</b>	<b>1,38</b>



**Tabela 36 - Composição dos gases de exaustão do forno primário durante os ensaios combinados de pirólise e combustão.**

Composto (µg/g pneu queimado)	Temperatura do Forno Primário					
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
<i>Estireno</i>	252,6	547,5	698,6	461,8	140,4	5,5
<i>Benzaldeído</i>	16,4	26,4	88,7	29,2	20,2	7,6
<i>Fenol</i>	18,6	14,3	60,9	24,9	22,9	5,5
<i>Indeno</i>	21,6	69,1	285,1	139,8	119,7	20,3
<i>Naftaleno</i>	2194,0	2310,1	2726,4	3447,6	3850,4	2672,6
<i>Benzotiofeno</i>	5,6	6,8	15,0	10,9	20,3	7,4
<i>2-Metilnaftaleno</i>	41,2	58,9	185,1	188,9	149,5	14,2
<i>1-Metilnaftaleno</i>	37,3	56,7	146,8	139,8	105,9	10,8
<i>Bifenileno</i>	2,4	2,6	2,3	2,0	6,9	7,1
<i>Bifenil</i>	70,4	107,2	136,2	142,0	96,5	35,2
<i>Acenaftaleno</i>	12,1	16,8	41,4	46,4	40,7	6,1
<i>Acenaftileno</i>	83,1	74,9	109,3	162,7	252,4	276,1
<i>Dibenzofurano</i>	8,2	9,4	15,4	17,8	10,1	4,5
<i>Fluoreno</i>	56,3	58,5	62,2	68,7	43,5	26,7
<i>2-Metil-fluoreno</i>	2,8	26,0	23,3	21,1	8,4	4,4
<i>1-Metil-fluoreno</i>	8,0	11,4	10,6	10,8	4,4	0,0
<i>Dibenzotiofeno</i>	12,5	11,0	8,6	11,3	9,4	6,1
<i>Fenantreno</i>	98,8	92,4	58,9	93,3	47,4	33,1
<i>Antraceno</i>	32,2	30,3	18,9	28,5	20,9	12,9
<i>3-Metil-fenantreno</i>	5,7	8,3	6,0	7,0	2,5	1,9
<i>2-Metil-fenantreno</i>	29,9	14,6	10,6	10,4	7,2	2,8
<i>2-Metil-antraceno</i>	9,9	10,7	11,6	11,3	7,8	2,8
<i>4H-Ciclopenta[deff]fenantreno</i>	8,6	7,9	6,9	9,0	9,6	9,7
<i>4-Metil-fenantreno</i>	5,0	5,8	6,9	6,2	4,0	0,0
<i>1-Metil-fenantreno</i>	6,2	6,0	8,9	7,1	4,9	1,9
<i>Fluoranteno</i>	35,4	36,0	23,1	38,4	47,4	56,3
<i>Acefenantrileno</i>	11,2	12,9	12,3	18,2	22,8	18,7
<i>Pireno</i>	49,6	43,7	27,9	43,3	69,8	96,8
<i>Benzo[a]fluoreno</i>	4,7	5,7	6,0	5,0	5,0	1,0
<i>11H-Benzo[b]fluoreno</i>	3,4	3,8	4,9	4,4	5,4	0,9
<i>1-Metil-pireno</i>	6,6	4,7	4,7	2,9	3,1	0,0
<i>Benzo[ghi]fluoranteno</i>	5,2	4,3	3,7	5,9	14,9	23,4
<i>Benzo[c]fenantreno</i>	0,0	0,0	0,3	0,7	1,6	1,5
<i>Ciclopenta[cd]pireno</i>	1,6	0,0	2,4	11,2	22,2	9,2
<i>Benzo[a]antraceno</i>	5,0	4,2	5,8	6,4	13,8	2,2
<i>Trifenileno</i>	0,7	0,0	0,4	0,0	0,0	0,7
<i>Criseno</i>	3,8	3,1	4,4	6,1	10,1	2,2
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	0,7	0,7	1,0	1,0	3,3	2,9
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	1,6
<i>Benzo[a]fluoranteno</i>	0,0	0,0	0,5	0,0	0,9	0,0
<i>Benzo[e]pireno</i>	1,6	1,2	1,2	1,4	4,6	3,8
<i>Benzo[a]pireno</i>	1,5	0,0	2,3	1,5	10,0	6,1
<i>Perileno</i>	3,1	3,2	2,2	3,4	3,6	2,7
<i>Dibenz[a,j]antraceno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Indeno[7,1,2,3-cde]criseno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	0,0	0,0	0,9	3,7	0,0	7,6
<i>Antantreno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[b]criseno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Piceno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Total (mg/g pneu queimado)</b>	<b>3,17</b>	<b>3,71</b>	<b>4,85</b>	<b>5,25</b>	<b>5,25</b>	<b>3,41</b>

**Tabela 37 - Composição dos gases de exaustão do forno secundário durante os ensaios combinados de pirólise e combustão.**

Composto ( $\mu\text{g/g}$ pneu queimado)	Temperatura do Forno Primário					
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
<i>Estireno</i>	0,0	1,2	14,6	0,0	1,3	1,7
<i>Benzaldeído</i>	9,2	8,7	14,6	7,6	10,2	6,5
<i>Fenol</i>	1,4	3,1	7,6	3,3	0,0	1,1
<i>Indeno</i>	0,0	0,0	42,4	1,5	2,8	15,6
<i>Naftaleno</i>	2984,1	3141,7	3234,9	3159,2	2881,1	2660,5
<i>Benzotiofeno</i>	0,0	0,0	4,4	0,0	1,6	6,9
<i>2-Metilnaftaleno</i>	6,6	10,8	13,2	7,8	4,8	5,1
<i>1-Metilnaftaleno</i>	4,7	7,2	8,8	5,2	1,7	3,2
<i>Bifenileno</i>	0,0	1,8	0,7	0,0	0,0	2,9
<i>Bifenil</i>	89,2	139,5	60,2	102,4	48,0	44,8
<i>Acenaftaleno</i>	2,3	4,0	2,1	2,0	0,0	0,0
<i>Acenaftileno</i>	38,7	57,1	39,2	45,1	77,4	168,6
<i>Dibenzofurano</i>	3,3	5,2	6,1	3,6	0,0	0,0
<i>Fluoreno</i>	13,8	20,3	18,0	16,9	11,8	16,9
<i>2-Metil-fluoreno</i>	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>1-Metil-fluoreno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Dibenzotiofeno</i>	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	1,7
<i>Fenantreno</i>	14,6	22,6	24,8	21,7	18,5	22,8
<i>Antraceno</i>	1,9	3,4	3,0	2,6	2,9	5,3
<i>3-Metil-fenantreno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>2-Metil-fenantreno</i>	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
<i>2-Metil-antraceno</i>	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
<i>4H-Ciclopenta[deff]fenantreno</i>	0,0	0,0	1,5	1,1	5,0	9,5
<i>4-Metil-fenantreno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>1-Metil-fenantreno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Fluoranteno</i>	5,4	7,8	9,2	10,4	29,8	61,9
<i>Acefenantrileno</i>	0,0	1,1	1,6	1,1	6,4	14,4
<i>Pireno</i>	3,0	4,7	5,6	14,4	48,1	105,3
<i>Benzo[a]fluoreno</i>	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
<i>11H-Benzo[b]fluoreno</i>	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
<i>1-Metil-pireno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[ghi]fluoranteno</i>	0,0	0,0	0,5	1,8	9,3	19,5
<i>Benzo[ef]fenantreno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8
<i>Ciclopenta[cd]pireno</i>	0,0	0,0	0,2	3,3	13,5	5,4
<i>Benz[aj]antraceno</i>	0,0	0,0	1,4	0,0	2,4	1,6
<i>Trifenileno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Criseno</i>	0,0	0,0	0,6	0,0	0,8	1,5
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	0,0	0,0	0,9	0,0	1,0	2,1
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	1,5
<i>Benzo[a]fluoranteno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[ep]pireno</i>	0,0	0,0	0,2	0,0	1,5	4,6
<i>Benzo[ap]pireno</i>	0,0	0,0	0,4	0,0	5,4	10,6
<i>Perileno</i>	3,1	3,5	2,2	3,1	2,7	2,9
<i>Dibenz[a,j]antraceno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Indeno[7,1,2,3-cdeff]criseno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,0
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Antantreno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Benzo[b]criseno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Piceno</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Total (mg/g pneu queimado)</b>	<b>3,18</b>	<b>3,45</b>	<b>3,52</b>	<b>3,41</b>	<b>3,19</b>	<b>3,21</b>

## REFERÊNCIAS

- 1 CETESB **Resíduos Sólidos Industriais**. 2 ° ed, São Paulo, 1993.
- 2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR-10004/87 - Resíduos Sólidos: Classificação**. 1987.
- 3 CAVALCANTI, J. E. W. A. Situação da Indústria de Co-Processamento no Brasil. **Saneamento Ambiental**, n. 39, p. 22-3. 1996.
- 4 GORGUEIRA, C.; ALVES, F. Qual é a melhor solução? **Saneamento Ambiental**, n. 40, p. 12-21. 1996.
- 5 MILARÉ, É. Tutela Penal do Meio Ambiente Segundo a Lei No 9.605/98. In: Apostila: **Jornada ABM do Meio Ambiente**. /apresentado à Jornada ABM (Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais) do Meio Ambiente, São Paulo, dez, 1998/
- 6 DEMPSEY, C. R.; OPPELT, E. T. Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update. **Air & Waste**, vol. 43, p. 25-73, Jan 1993.
- 7 THEODORE, L.; REYNOLDS, J. **Introduction to Hazardous Waste Incineration** 1ª ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1987.
- 8 KIHARA, Y.; SCANDIUZZI, L. **Uso de Resíduos de Combustão de Carvão na Industria Brasileira de Cimento**. São Paulo, Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP, 1992.
- 9 LIEBL, V. P.; GERGER, W. Nutzen und Grenzen beim Einsatz von Sekundärstoffen. **VDZ-Fongraß**, Fachbereich 3, p. 29, 1993
- 10 BERETKA, J. Cement in Waste Management: Use of Non-Conventional Materials in the Cement Industry. International Congress on the Chemistry of Cement, 9th, 1992, v. 4. **Proceedings**. New Delhi, National Council for Cement and Building Materials, p. 132-40, 1992.
- 11 CAPONERO, J.; TENORIO, J. A. S. . Estudo da Cinética das Reações de Pirólise de Pneu Utilizando DTA e TGA. In: "Congresso anual da ABM", 55°, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM. **Anais**. São Paulo, 2000.
- 12 NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. **Fuel Process and Technology** 47 (1996) 1.
- 13 LEVENDIS, Y. A. et al. A Comparative Study on the Combustion and Emissions of Waste Tire Crumb and Pulverized Coal. **Environment Science. and Technology**. v. 30, n. 9, p. 2742-54. 1996.

- 14 LEVENDIS, Y. A. et al. Burning Characteristics and Gaseous/Solid Emissions of Blends of Pulverized Coal with Waste Tire-Derived-Fuel. **Combustion Science and Technology**. v. 131, p. 147. 1998.
- 15 ATAL, A.; LEVENDIS, Y. A. Comparison of the Combustion Behavior of Pulverized Waste Tires and Coal. **Fuel**. v. 74, n. 11, p. 1570, Nov. 1995.
- 16 LEVENDIS, Y. A.; ATAL, A.; CARLSON, J. PAH and Soot Emissions from Combustion of Coal and Waste Tire-derived-fuel in Fixed Bed. **Combustion Science and Technology**. v. 134, p. 407-32. 1998.
- 17 HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. New York, Oxford University Press, 1989. p.432-9.
- 18 CORISH, P. J. **Concise encyclopedia of polimer processing & applications**. New York, Pergamon Press, 1992. p.56-61.
- 19 OHM, R. F. **The Vanderbilt rubber handbook**. 13<sup>o</sup>ed., Nonwalk,CT - USA, R. T. Vanderbilt Company, INC, 1990. p.596-621.
- 20 RUBBER MANUFACTURES ASSOCIATION **Scrap Tire Characteristcs**. [on line]. 25/jan/2000. Available from World Wide Web: <URL: <http://www.rma.org/scrapchn.html> > [30/abr/2000].
- 21 PNEUSERVICE Ltda. **Conheça melhor o seu pneu**. [on line]. 10/nov/1997. Available from World Wide Web: <URL: <http://www.pneuservice.com.br/> > [30/abr/2000]
- 22 MICHELIN S.A. **Michelin home page Brasil**. [on line]. 28/abr/2000. Available from World Wide Web: <URL: <http://www.michelin.com.br/br/bra/home.htm> > [30/abr/2000]
- 23 MONTENEGRO, R. S. P.; PAN, S. S. K. Panorama do Setor de Borrachas. **BNDES Setorial**. No. 6. 1997.
- 24 PRASHER, C. L., **Crushing and grinding process handbook**, Wiley, 1987.
- 25 KHAIS, I., REALI, A., REALI, M., REZNIK, I., Tire recycling process, **Journal of cleaner production**, v. 5, n. 4, p. 316-317, 1997.
- 26 MORRISON, G. R.; STEL, R.; HESP, S. A. M. Modification of asphalt binders and asphalt concrete mixes with crumb and chemically devulcanized waste rubber. **Transportation Research Record**. n. 1515, p. 56-63, jul, 1995.
- 27 MERKLINGER P., BREWER, B., Mobile tire shredder, **Journal of Cleaner Production**, v. 5, n. 3, p. 239, 1997.
- 28 JANG, J. W. et al. Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 22, n. 1-2, p. 1-14, mar 1998.

- 29 ZANZOTTO, L.; KENNEPOHL, G. J. Development of rubber and asphalt binders by depolymerization and devulcanization of scrap tires in asphalt. **Transportation Research Record**. n. 1530, p. 51-8, jul, 1995.
- 30 FERRER, G. The economics of tire remanufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 19, n. 4, p. 221-55, apr, 1997.
- 31 CEMPRE - COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM Pneus. [on line]. 15/jan/1999. Available from World Wide Web: <URL: <http://www.cempre.org.br/ficha8.htm> > [27/jan/1999].
- 32 BLUMENTHAL, M. H. Tires. Cap. 18 p. 18.1-18.64 In. LUND, H. F. **The McGraw-Hill Recycling Handbook**. New York, McGraw-Hill, 1993.
- 33 US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY, Office of Solid Waste. Markets for Scrap Tires, 1991:115. Apud: JANG, J. W. et al. Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 22, n. 1-2, p. 1-14, mar, 1998.
- 34 YAMAGUCHI, E. Waste Tire Recycling. **Dissertação (Metrado). University of Illinois**
- 35 BRASIL Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução 258**, 26 de agosto de 1999. /Pneumáticos/
- 36 TENG, H. et al. Reprocessing of used tires into activated carbon and other products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 34, n. 9, p. 3102-11, sep, 1995.
- 37 CHIARAVALLOTI Neto, F. A description of *Aedes aegypti* colonization in the region of Sao Jose do Rio Preto, Sao Paulo. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**. V. 34, No. 4, p. 279-285. 1997.
- 38 LEONTSINI, E. et al. Effect of a community-based *Aedes aegypti* control programme on mosquito larval production sites in El Progreso, Honduras. **Transactions of the Society of Tropical Medicine and Hygiene**. V. 87, p. 267-271. 1993.
- 39 SMITH, F. G.; DANIELS, E. J.; TEOTIA, A. P. S. Testing and evaluating commercial applications of new surface-treated rubber technology utilizing waste tires. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 15, n. 2, p. 133-44, nov, 1995.
- 40 TURNS, S. R. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. McGraw Hill College Div. 2 ed. Jul, 1999.
- 41 METGHALCHI, M. H. **Fundamentals of Combustion - MIM 3584**. Graduate Course. Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering Department - Northeastern University. 2001. [notas de aula compiladas por CAPONERO, J.]
- 42 (FLAGAN and SEINFELD, 1988)

- 43 LEE, K. C. Research Areas for Improved Incineration System Performance. **Journal of Air Pollution Control Association**. v.38, n.12, p.1542-50. 1988.
- 44 LYONS, T. J.; SCOTT, W. D. **Principles of Air Pollution Meteorology**. Springer Verlag. 1990.
- 45 Environmental Protection Agency. **Health and Environmental Effects of Particulate Matter**. Fact Sheet. 1999. Available online at: <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/naaqsfm/pmhealth.htm>
- 46 BROOK, J. R.; DANN, T. F.; BURNETT, R.T. The Relationship Among Total Suspended Particulate, PM10, PM2.5, and Inorganic Constituents of Atmospheric Particulate Matter at Multiple Canadian Locations. **Journal of the Air and Waste Management Association**. n. 47, p. 2-19. 1997.
- 47 WOLFF, G.T. The Scientific Basis for a Particulate Matter Standard. **Environmental Management**. Oct, p. 26-31. 1996.
- 48 National Institute for Occupational Health and Safety. **Carcinogenic Effects of Exposure to Diesel Exhaust**. 1997. Available online at: [http://www.cdc.gov/niosh/88116\\_50.html](http://www.cdc.gov/niosh/88116_50.html)
- 49 BC ENVIRONMENT. **Fine Particulate, What They Are and How They Affect Us**. 1995. Available online at: <http://www.elp.gov.bc.ca/epd/epdpa/ar/particulos/fpwtaht.html>.
- 50 SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W.; NEAS, L. M. Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles? **Journal of the Air and Waste Management Association**. n. 46, p. 927-39. 1996.
- 51 Federal Provincial Working Group on Air Quality. Objectives and Guidelines. National Air Quality Objective(s) For Particulate Matter. Part 2. Recommended Air Quality Objectives. **Canadian Environmental Protection Act (CEPA)**. Oct, p. 19. 1997.
- 52 Natural Resources Defense Council. **Breath-Taking: Premature Mortality Due to Particulate Air Pollution in 239 American Cities**. Natural Resources Defense Council report. 1996.
- 53 VEDAL, S. **Health Effects of Inhalable Particles: Implications for British Columbia**. Air Resources Branch, Ministry of Environment, Lands and Parks. British Columbia - Canada. 1995.
- 54 BOFFETTA, P.; JOURENKOVA, N.; GUSTAVSSON, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Cancer Causes and Control**. n.8, p. 444-72. 1997.

- 55 STOBER, W.; ABEL, U. Lung cancer due to diesel soot particles in ambient air? **International Architecture Occupational Environment Health**. n. 68, p. S3-S61. 1996. [Suppl]
- 56 National Toxicology Program. **Soots, Tars, and Mineral Oils**. Eighth Report on Carcinogens. 1998. Available online at: [http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/8\\_RoC/KC/SootsTars&Min.html](http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/8_RoC/KC/SootsTars&Min.html)
- 57 MASTRANGELO, G.; FADDA, E.; MARZIA, V. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Cancer in Man. **Environment Health Perspectives**. n. 104, p. 1166-70. 1996.
- 58 The International Agency for Research on Cancer (IARC). **Soots**. Supplement 7. 1987. Available online at: <http://193.51.164.11/htdocs/Monographs/Suppl7/Soots.html>
- 59 The International Agency for Research on Cancer (IARC). **Summary of Data Reported and Evaluation**. Cap. 5 - Soots v.35, p. 219. 1985. Available online at: <http://193.51.164.11/htdocs/Monographs/Vol35/Soots.html>
- 60 WILLIAMS, J. L. **Catalysis Today** 69 (2001) 3.
- 61 CASH, T.F.; WILLIAMS, J.L.; ZINK, U.H. **SAE Brazil Paper No.982927**, 1998. (June 2000).
- 62 DAY, J.P.; SOCHA, L.S. **SAE Paper No. 910371**, 1991.
- 63 LARSEN, C.; LEVENDIS, Y. A. "Filtration Assessment and Thermal Effects on Aerodynamic Regeneration in Silicon Carbide and Cordierite Particulate Filters." **SAE publication 1999-01-0466**, Vol. SAE SP-1414, 1999
- 64 JOHNSON, D. D. PAHs: Ambient Air Quality Monitoring in British Columbia. **Workshop Proceedings**. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in British Columbia Environment Canada. p. 10. 1995.
- 65 National Environmental Technology Centre (NETCEN). Results from the Toxic Organic Micropollutants (TOMPs) network: 1991-1997. **AEA Technology report**. Culham, Abingdon, Oxon.: 1998.
- 66 HARRISON, R. M.; SMITH, D. J. T.; LUHANA, L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. **Environmental Science and Technology**. n. 30, p. 825-32. 1996.
- 67 Massachusetts Department of Environmental Protection, Office of Research & Standards. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. 2000. Available online at: <http://www.state.ma.us/dep/ors/files/pahs.htm>

- 68 Department of the Environment, Transport and the Regions **Digest of Environmental Protection and Water Statistics**. TSO: London. n.19. 1997.
- 69 FARANT, J.-P., GARIEPY, M. Relationship between benzo[a]pyrene and individual polycyclic aromatic hydrocarbons in a Soderberg primary aluminium smelter. **American Industrial Hygiene Association Journal**. n. 59, p. 758-65. 1998.
- 70 The International Agency for Research on Cancer (IARC) **Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1**, Chemical, Environmental and Experimental Data v.32. 1983. Available online at: <http://193.51.164.11/htdocs/Indexes/Vol32Index.html>
- 71 DOLL, R.; PETO, R. The causes of cancer: Quantitative estimates of avoidable risks of cancer in the United States today. **Journal of the National Cancer Institute**. n. 66, p. 1191-308. 1981.
- 72 LEVENDIS, Y. A.; ATAL, A.; STECIAK, J. Combustion and Inorganic Emissions of Ground Waste Tires. International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, 20. **Proceedings**. Clearwater, FL – USA. Mar. 1995.
- 73 ATAL, A.; STECIAK, J.; LEVENDIS, Y. A. NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> Emissions from Pulverized Coal and Waste Tire: The Role of Devolatilization and Char Combustion Phases. ASME Heat Transfer Division, HTD. **Proceedings**. San Francisco, CA – USA. V.317-2. Nov, 1995.
- 74 COURTEMANCHE, B.; LEVENDIS, Y. A. A Laboratory Study on the NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and CO Emissions from the Combustion of Pulverized Coal, Municipal Waste Plastics and Tires. **Fuel**. v. 77, p. 183-96. 1998.
- 75 EPRI GS-GS-7538. Conference on Waste Tires as a Utility Fuel, 1991. **Proceedings**. Prepared by Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA. Sep, 1991.
- 76 PIRNIE, M. Air Emissions Associated with the Combustion of Scrap Tires for Energy Recovery. Prepared for the **Ohio Air Quality Development Authority**, May, 1991.
- 77 CLARC, C.; MEARDON, K.; RUSSELL, D. **Burning Tires for Fuel and Tire Pyrolysis: Air Implications**. EPA-450/3-91-024 (NTIS PB92-145358), Dec, 1991.
- 78 LEMIEUX, P. M.; RYAN, J. V. **Air & Waste**. 43 (1993) 1106.
- 79 LEMIEUX, P. M. **Pilot-Scale Evaluation of the Potential for Emissions of Hazardous Air Pollutants from Combustion of Tire Derived Fuel**. EPA-600-R-94-070, Apr, 1994.
- 80 KEARNEY, A. T. **Scrap Tire Use/Disposal Study**. Final Report: Prepared for the Scrap Tire Management Council, sep, 1990.



- 81 HARDING, N.S. Cofiring Tire-Derived Fuel with Coal. International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, 27. **Proceedings**. pp. 477-488, Clearwater, Florida, March 4-7, 2002.
- 82 CAPONERO, J.; TENÓRIO, J. A. S. Laboratory testing of the use of phosphate-coating sludge in cement clinker. **Resources, Conservation and Recycling** 29 (2000) 169-179.
- 83 GRAHAM, S. C.; HOMER, J. B.; ROSENFELD, J. L. J. The Formation and Coagulation of Soot Aerosols Generated by Pyrolysis of Aromatic Hydrocarbons. **Proc. Royal Soc. London**, A344, p. 259-285. 1975.
- 84 WU, S. Y.; SU, M. F.; BAEYENS, J. **Powder Technology** 93 (1997) 283
- 85 MASTRAL, A. M.; COLLEN, M; MURILLO, R **Fuel** 75 (1996) 1533
- 86 NDUBIZU, C. C.; ZINN, B. T. Effects of Metallic Additives upon Soot Formation in Polymer Diffusion Flames. **Combustion and Flame**. v. 26, p.301. 1982.
- 87 GLASMAN, I.; YACCARINO, P. The Temperature Effect in Sooting Diffusion Flames. In: Eighteenth International Symposium on Combustion. **Proceedings**. The Combustion Institute. p. 1175. 1981.
- 88 CHUNG, S. L.; LAI, N. L. Suppression of Soot by Metal Additives During the Combustion of Polystyrene. **Air & Waste Management Association**. v. 42 N. 8, p. 1082-7. 1992.
- 89 MASTRAL, A. et al. **Fuel** 77 (1998) 1516
- 90 VIOLI, A.; D'ANNA, A.; D'ALESSIO, A. **Chemical Engineering Science**. 54 (1999) 3433
- 91 SCHNABEL, W. **Polymer Degradation**. New York, Macmillan Publishing Co., Inc., 1981. p.25-63.
- 92 GERSTEN, J. et al. Utilization of Waste Polymers through One-Stage Low-Temperature Pyrolysis with Oil Shale. **Fuel**. v. 78, p. 987-90. 1999.
- 93 CAPONERO, J.; TENÓRIO, J. A. S. Study of the Pyrolysis Reactions of Brazilian Waste Tires Using TGA and DTA. In: 2001 TMS Annual Meeting, Extraction and Processing Division (EPD). **Proceedings**. New Orleans, Louisiana, Feb, 2001
- 94 CAPONERO, J et al. Caracterização das Emissões da pirólise de Pneus Descartados. . In: Congresso Anual da ABM, 56°. **Anais**. Belo Horizonte, Brasil, 2001. /CD-ROM/
- 95 CAPONERO, J et al. Caracterização das Emissões da pirólise de Pneus Descartados: Parte.II . In: Congresso Anual da ABM, 57°. **Anais**. São Paulo, Brasil, 2002. /CD-ROM/

- 96 ROY, C.; LABREQUE, B.; CAUMIA, B. Recycling of tires to oil and carbon black by vacuum pyrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 4, n. 3, p. 203-13, sep, 1990.
- 97 WILLIAMS, P.T.; BESLES, S.; TAYLOR, D. T. The Pyrolysis of Automotive Tyres: Influence of temperature and heating rate on product composition. **Fuel**. v.69, p1474-82. 1990.
- 98 BENALLAL, B. et al. Characterization of Pyrolytic Light Naphtha from Vacuum Pyrolysis of Used Tyres Comparison with Petroleum Naphtha. **Fuel**. v. 74, n. 11, p. 1589-94. 1995.
- 99 SARAF, S. et al. Reactive coprocessing of scrap tires and heavy oil. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 13, n. 1, p. 1-13, apr, 1995.
- 100 SHIMADZU **Introduction to Thermal Analysis**. Catálogo Técnico No: C163-E001.
- 101 LEFEBVRE, A. H. **Gas Turbine Combustion**. 2nd Ed. Taylor & Francis. New York. 1998.
- 102 PANAGIOTOU, T. et al. In: Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion. **Proceedings** p 2142-2430., 1996.
- 103 ATAL, A. et al. **Combustion & Flame**, 110 (1997) 462.
- 104 CHUNG, S. L., TSANG, S. M. Soot control during the combustion of Polystyrene. **Air & Waste Management Association**. v. 41, N. 6, p. 821-6. 1991.
- 105 Andersen Instruments Incorporated. **Operating Manual for Andersen 1 ACFM Non-Viable Ambient Particle Sizing Samplers**. 1985.
- 106 RANZ, W. E.; WONG, J. B. Jet Impactors for Determining the Particle Size Distribution of Aerosols. **Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine**. v. 5, p. 464-77. 1952.
- 107 GLASSMAN, I. Soot Formation in Combustion Process. Twenty-Second Symposium (International) on Combustion. **Proceedings** The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, p.295-311, 1988.
- 108 NEOH, K.G.; HOWARD, J.B; SAROFIM A.,F. **Proceedings of The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, p 951-957, 1984.**
- 109 WICKE, B.G.; GRADY, K.A. **Carbon**. 25 (1981) 791.
- 110 Du, Z. Kinetic Modelling of Carbon Oxidation. **PhD Thesis, Mechanical Engineering, MIT, 1990;**
- 111 BONNEFOY, F. et al. **Carbon** 7 (1994)1333.
- 112 KANDAS, A.W.; SENEL G.; LEVENDIS, Y.A.; SAROFIM, A.F. /resultados não publicados/.

- 113 SMITH, I.W. The Combustion Rates of Coal Chars: A Review. Nineteenth Symposium (International) on Combustion. **Proceedings of The Combustion Institute**, p. 1045-1065, 1982.
- 114 NAGLE, J.; STRICKLAND-CONSTABLE, R. F. Oxidation of Carbon between 1000-2000°C. Carbon Conference, 5th **Proceedings**. Pergamon Press, Oxford, v.1, p.154-164, 1961.
- 115 NEEFT, J. P. A. et al. **Fuel**. 76 (1997) 1129.
- 116 WANG, J.; LEVENDIS, Y.A.; RICHTER, H.; HOWARD, J.B.; CARLSON, J. **Environment Science and Technology**. 35, 3541-3552, (2001).
- 117 SHEMWELL, B.E.; LEVENDIS, Y.A. Particulates Generated from the Combustion of Polymers (Plastics). **Journal of Air and Waste Management Association**. 50 (2000) 94.
- 118 DURLAK, S. K.; BISWAS P.; SHI, J. & D BERNHARD, M. J. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Particulate and Gaseous Emissions from Polystyrene Combustion. **Environment Science Technology** 32 (1998) 2301.
- 119 LEVENDIS, Y. A.; CAPONERO, J.; TENÓRIO, J. A. S.; CARLSON, J. B. Toxic Emissions from Burning Waste Tire Chips. In: International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, 26th. **Proceedings**. American Society of Mechanical Engineers, Fuel & Combustion Technologists Division. Clearwater, FO – USA p. 703-13, mar, 2001.
- 120 PANAGIOTOU, T.; LEVENDIS, Y. A.; DELICHATSIOS, M. Measurements of Particle Flame Temperatures Using Three-Color Pyrometry. **Combustion and Flame**. v. 104, p. 272-87. 1996.
- 121 ROY, C.; CHAALA, H.; DARMSTADT, H. **Vacuum Pyrolysis of Used Tires**. [15/Dec/1999]. Available online at: <http://www.jacob.cgh.ulaval.ca/achaala/enduse.html>
- 122 CAPONERO, J.; LEVENDIS, Y. A.; TENÓRIO, J. A. S. Análise Crítica das Tecnologias Aplicadas a Destinação Final de Pneus. . In: Congresso Anual da ABM, 55°. **Anais**. Rio de Janeiro, Brasil, 2000. /CD-ROM/
- 123 CHAALA, A.; ROY, C. Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil. **Fuel Processing Technology**. v. 46, n. 3, p. 227-39, mar, 1996.
- 124 JENSEN, A. A. et al. **Life cycle assessment (LCA): A guide to approaches, experiences and information sources**. European Environment Agency: Copenhagen. 1998.

- 125 HEIJUNGS, R. et al. **Life cycle assessment: What it is and how to do it.** United Nations Environment Programme: Paris. 1996.
- 126 REISMAN, J. I. **Air emissions from scrap tire combustion** U.S. EPA report no. EPA-600/R-97-115. 1997.
- 127 U.S. Environmental Protection Agency. **Presumptive Maximum Achievable Control Technology Rubber Tire Manufacturing Source Category.** Emission Standards Division Report. 1998.
- 128 U.S. Environmental Protection Agency. **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions.** UNFCCC Report. 1998.
- 129 Goodyear Tire Company. **The Scrap Tire Challenge and Alternative Solutions.** [15/Dec/1999]. Available online at: <http://www.goodyear.com/us/corporate/environment/resource.html>
- 130 JONES, R. M.; KENNEDY Jr., M.; HEBERER, N. L. Supplementary firing of tire-derived fuel (TDF) in a combination fuel boiler. **Tappi Journal** 73: 107-113. 1990.
- 131 HOLLING, C.S. **Adaptive environmental assessment and management.** John Wiley & Sons: New York. 1976.
- 132 CARTER, R. When rubber tires leave the road. **Coal.** v. 101, n. 3, p. 49-51, mar, 1996.
- 133 KERSHAW, J. R. Supercritical Fluid Extraction of Scrap Tyres. **Fuel.** v. 77, n. 9/10, p. 1113-5. 1998.
- 134 CAPONERO, J. Comportamento da lama de fosfatização no processo de produção do clínquer de cimento Portland. **Dissertação (Mestrado), EPUSP, São Paulo, 1999.**
- 135 Goodyear Tire Company. **Scrap tire recovery: An analysis of alternatives.** Promotional/educational bulletin, 1998.
- 136 SCS Engineers, et al. **Feasibility study to site and operate a tire recycling facility in Washington State.** Report presented to Washington State Department Trade and Economic Development Business Assistance Center and the Washington State Department of Natural Resources. 1989.
- 137 Tire Retread Information Bureau. **Information Package.** [01/04/2001] Available online at: <http://www.retread.org>
- 138 International Tire and Rubber Association. **Understanding Retreading.** Industry bulletin. 1995.

**APÊNDICE****MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE****Conselho Nacional do Meio Ambiente  
(CONAMA)****Resolução nº 258, de 26 de agosto de 1999**

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, no uso das atribuições que lhe são conferidas pela Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990 e suas alterações, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e

Considerando que os pneumáticos inservíveis abandonados ou dispostos inadequadamente constituem passivo ambiental, que resulta em sério risco ao meio ambiente e à saúde pública;

Considerando que não há possibilidade de reaproveitamento desses pneumáticos inservíveis para uso veicular e nem para processos de reforma, tais como recapagem, recauchutagem e remoldagem;

Considerando que uma parte dos pneumáticos novos, depois de usados, pode ser utilizada como matéria prima em processos de reciclagem;

Considerando a necessidade de dar destinação final, de forma ambientalmente adequada e segura, aos pneumáticos inservíveis, resolve:

Art.1º As empresas fabricantes e as importadoras de pneumáticos ficam obrigadas a coletar e dar destinação final, ambientalmente adequada, aos pneus inservíveis existentes no território nacional, na proporção definida nesta Resolução relativamente às quantidades fabricadas e/ou importadas.

Parágrafo único. As empresas que realizam processos de reforma ou de destinação final ambientalmente adequada de pneumáticos ficam dispensadas de atender ao disposto neste artigo, exclusivamente no que se refere a utilização dos quantitativos de pneumáticos coletados no território nacional.

Art. 2º Para os fins do disposto nesta Resolução, considera-se:

I - pneu ou pneumático: todo artefato inflável, constituído basicamente por borracha e materiais de reforço utilizados para rodagem em veículos;

II - pneu ou pneumático novo: aquele que nunca foi utilizado para rodagem sob qualquer forma, enquadrando-se, para efeito de importação, no código 4011 da Tarifa Externa Comum-TEC;

III - pneu ou pneumático reformado: todo pneumático que foi submetido a algum tipo de processo industrial com o fim específico de aumentar sua vida útil de rodagem em meios de transporte, tais como

recapagem, recauchutagem ou remoldagem, enquadrando-se, para efeitos de importação, no código 4012.10 da Tarifa Externa Comum-TEC;

IV - pneu ou pneumático inservível: aquele que não mais se presta a processo de reforma que permita condição de rodagem adicional.

Art. 3º Os prazos e quantidades para coleta e destinação final, de forma ambientalmente adequada, dos pneumáticos inservíveis de que trata esta Resolução, são os seguintes:

I - a partir de 1º de janeiro de 2002: para cada quatro pneus novos fabricados no País ou pneus importados, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a um pneu inservível;

II - a partir de 1º de janeiro de 2003: para cada dois pneus novos fabricados no País ou pneus importados, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a um pneu inservível;

III - a partir de 1º de janeiro de 2004:

a) para cada um pneu novo fabricado no País ou pneu novo importado, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a um pneu inservível;

b) para cada quatro pneus reformados importados, de qualquer tipo, as empresas importadoras deverão dar destinação final a cinco pneus inservíveis;

IV - a partir de 1º de janeiro de 2005:

a) para cada quatro pneus novos fabricados no País ou pneus novos importados, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a cinco pneus inservíveis;

b) para cada três pneus reformados importados, de qualquer tipo, as empresas importadoras deverão dar destinação final a quatro pneus inservíveis.

Parágrafo único. O disposto neste artigo não se aplica aos pneumáticos exportados ou aos que equipam veículos exportados pelo País.

Art. 4º No quinto ano de vigência desta Resolução, o CONAMA, após avaliação a ser procedida pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, reavaliará as normas e procedimentos estabelecidos nesta Resolução.

Art. 5º O IBAMA poderá adotar, para efeito de fiscalização e controle, a equivalência em peso dos pneumáticos inservíveis.

Art. 6º As empresas importadoras deverão, a partir de 1º de janeiro de 2002, comprovar junto ao IBAMA, previamente aos embarques no exterior, a destinação final, de forma ambientalmente adequada, das quantidades de pneus inservíveis estabelecidas no art. 3º desta Resolução, correspondentes às quantidades a serem importadas, para efeitos de liberação de importação junto ao Departamento de Operações de Comércio Exterior-DECEX, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.

Art. 7º As empresas fabricantes de pneumáticos deverão, a partir de 1º de janeiro de 2002, comprovar junto ao IBAMA, anualmente, a destinação final, de forma ambientalmente adequada, das quantidades de pneus

inservíveis estabelecidas no art. 3º desta Resolução, correspondentes às quantidades fabricadas.

Art. 8º Os fabricantes e os importadores de pneumáticos poderão efetuar a destinação final, de forma ambientalmente adequada, dos pneus inservíveis de sua responsabilidade, em instalações próprias ou mediante contratação de serviços especializados de terceiros.

Parágrafo único. As instalações para o processamento de pneus inservíveis e a destinação final deverão atender ao disposto na legislação ambiental em vigor, inclusive no que se refere ao licenciamento ambiental.

Art. 9º A partir da data de publicação desta Resolução fica proibida a destinação final inadequada de pneumáticos inservíveis, tais como a disposição em aterros sanitários, mar, rios, lagos ou riachos, terrenos baldios ou alagadiços, e queima a céu aberto.

Art. 10. Os fabricantes e os importadores poderão criar centrais de recepção de pneus inservíveis, a serem localizadas e instaladas de acordo com as normas ambientais e demais normas vigentes, para armazenamento temporário e posterior destinação final ambientalmente segura e adequada.

Art. 11. Os distribuidores, os revendedores e os consumidores finais de pneus, em articulação com os fabricantes, importadores e Poder Público, deverão colaborar na adoção de procedimentos, visando implementar a coleta dos pneus inservíveis existentes no País.

Art. 12. O não cumprimento do disposto nesta Resolução implicará as sanções estabelecidas na Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, regulamentada pelo Decreto nº 3.179, de 21 de setembro de 1999.

Art. 13. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

JOSÉ SARNEY FILHO  
Presidente do CONAMA

JOSÉ CARLOS CARVALHO  
Secretário-Executivo