

CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PNEUS E AREIA DE FUNDIÇÃO EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Karina H. Berwig

Acadêmica do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul (UCS)

karinaberwig@gmail.com

Daniele Perondi

Doutoranda do curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

dani.perondi@gmail.com

Aline Dettmer

Professor/Pesquisador do curso de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul (UCS)

alinedettmer@gmail.com

Marcelo Godinho

Professor/Pesquisador do curso de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul (UCS)

godinho99@gmail.com

Resumo. O aproveitamento de pó de borracha oriundo de pneus por meio da sua conversão térmica agrega-lhe valor econômico através de seus produtos de pirólise, e pode representar uma solução para o descarte deste resíduo. Além disso, na indústria de fundição são gerados dois tipos de areia: areia impregnada com resina (AIR) e areia verde (AV), sendo a primeira classificada como resíduo perigoso, dependendo da concentração de fenol. No presente trabalho são abordados estes dois resíduos industriais (pneu e AIR), de maneira a propor uma solução através do processo de co-pirólise. A co-pirólise foi realizada em um reator de leito fluidizado sob atmosfera de nitrogênio (N_2). Foram utilizados seis borbulhadores para a condensação do óleo produzido no processo. Os principais componentes presentes no óleo pirolítico foram determinados através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e a morfologia do char foi avaliada através de microscopia eletrônica

de varredura (MEV).

Palavras-chave: Pó de borracha. Areia de fundição. Co-Pirólise.

1. INTRODUÇÃO

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

O setor de fundição tem como atividade principal a fabricação de peças a partir da fusão de metais ferrosos e não ferrosos. O processo de fundição consiste em dar a forma adequada a um determinado metal, vertendo-o num molde, o qual tem a forma desejada.

Os moldes conformam as faces externas, enquanto os machos são as cavidades internas das peças. O macho corresponde a uma peça rígida de areia, que tem a função de servir como um canal

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

Conforme a origem, a areia de fundição pode ser classificada como areia verde (AV) e areia de macharia (AIR). A areia verde é composta, principalmente, de sílica, bentonita, carvão betuminoso e água, enquanto a AIR é composta por sílica, ligantes orgânicos e catalisadores (SANTURDE *et al.*, 2012).

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

Os componentes presentes em maior quantidade nos pneus, são o estireno-butadieno (SBR), a borracha natural (NR) e a borracha polibutadieno (BR). Outros componentes relevantes são: o negro de fumo, os óleos, o enxofre, os aceleradores (di-sulfeto de benzotiazila (MBTS) /di sulfeto de tetrametil tiuram (TMTD), o ácido esteárico e o óxido de zinco (GOULART, 1999).

Os pneus possuem poder calorífico mais elevado do que o do carvão e da biomassa, variando entre 28 e 40 MJ.kg⁻¹ (FERNÁNDEZ *et al.*, 2012). Esta propriedade torna os pneus uma matéria-prima interessante para os processos termoquímicos (pirólise, combustão e gaseificação).

A pirólise ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio a temperaturas de operação relativamente baixas (BASU, 2010). Trata-se da conversão da matéria orgânica em uma fração líquida (óleo), uma fração sólida (*char*) e uma fração gasosa (gás combustível). A proporção dos produtos gasosos, líquidos e sólidos depende muito do tipo de pirólise utilizada e dos parâmetros de operação.

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

A pirólise é uma alternativa para a remoção da resina polimérica presente na AIR. A AIR pode ser usada como suporte em reatores de leito fluidizado. Ainda, a pirólise de resíduos de pneus torna-se interessante devido aos produtos que podem ser obtidos e a menor emissão de poluentes (AYLÓN *et al.*, 2010).

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

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A AIR utilizada nos ensaios é proveniente do setor de macharia da empresa Farina S/A Componentes Automotivos, localizada no município de Bento Gonçalves-RS. As amostras de borracha PLABOR 100/420 e PLABOR 600 foram cedidas pela empresa Borrachas Planalto, também localizada no município de Bento Gonçalves-RS.

Para a caracterização dos materiais e dos produtos da co-pirólise, foram utilizados os seguintes métodos: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinação da concentração de fenol.

A análise de FTIR foi realizada em equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, na Universidade de Caxias do Sul. As análises de MEV foram realizadas em um equipamento da marca JEOL modelo JSM 6060, com uma tensão de aceleração de 10 kV, na Universidade de

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

A co-pirólise das borrachas (PLABOR 100/420 e PLABOR 600) e da resina polimérica presente na AIR foi realizada em um reator de leito fluidizado sob atmosfera de nitrogênio. A vazão utilizada de nitrogênio nos ensaios foi de aproximadamente $0,70 \text{ Nm}^3/\text{h}$, a temperatura foi de 400°C e o tempo de reação foi de 54 min.

Foram utilizados seis *borbulhadores* a jusante do *freeboard* para a condensação dos gases de pirólise. Em cada experimento foram adicionados 75 mL de álcool isopropílico em cada borbulhador, com exceção do primeiro e do último (vazios). Os borbulhadores foram pesados antes e depois de cada experimento. Todos os borbulhadores foram acondicionados em uma caixa com banho de gelo, sal e álcool isopropílico. O objetivo do banho é manter os borbulhadores a baixa temperatura, de forma que ocorra a condensação do óleo de pirólise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao final dos experimentos foram removidos o leito (suporte e do *char*), o *char* presente no primeiro borbulhador e a mistura de óleo pirolítico e álcool isopropílico presente nos borbulhadores.

A AIR, que serviu como suporte do leito, foi removida após os ensaios e apresentou um aspecto mais escuro após a co-pirólise, para ambas as amostras de borracha. Esta coloração possivelmente está associada à presença do *char*.

Não foi possível identificar nenhuma espécie de fenol na AIR após a co-pirólise tanto com a borracha PLABOR 100/420, quanto com a borracha PLABOR 600. A partir deste resultado fica evidente a degradação da resina fenol-formaldeído

presente na AIR, considerando que inicialmente havia $5,3 \text{ mg/kg}$ de fenol na mesma.

A fim de confirmar a remoção da resina polimérica presente na AIR também foram realizados ensaios de MEV. As Figuras 1 (a) e (b) mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com um aumento de 200 vezes de dois grãos de areia. É possível identificar na Fig. (a) uma camada na superfície do grão, evidenciando a presença da resina polimérica. Já a superfície do grão mostrada na Fig. (b) é aparentemente rugosa, confirmando a remoção da resina após os ensaios de co-pirólise.

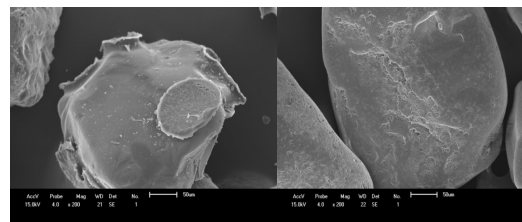


Figura 1: MEV dos grãos de areia (a) com e (b) sem a presença da resina polimérica.

O diâmetro dos poros do *char* produzido variou entre $7,5$ e $46,9 \mu\text{m}$, conforme Fig. 2. Este valor classifica o poro como mesoporo. O *char* produzido por Fernández et al. (2012), a partir da pirólise de pneus, também está contido nesta classificação, confirmando que o *char* produzido está em concordância com os valores apresentados na literatura.

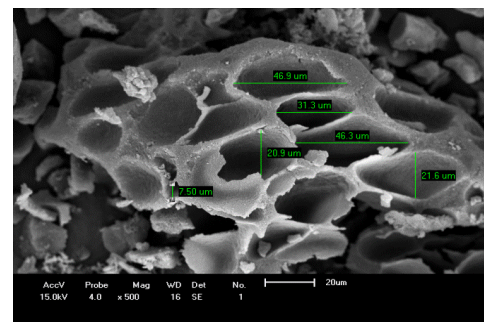


Figura 2: MEV do *char* obtido com um aumento de 500x.

A mistura de óleo foi submetida ao processo de destilação fracionada para que fosse possível a quantificação do óleo gerado pela co-pirólise. A Figura 3 apresenta o resultado do FTIR do óleo pirolítico produzido a partir dos experimentos com a borracha PLABOR 100/420 e do óleo pirolítico produzido a partir dos experimentos com a borracha PLABOR 600.

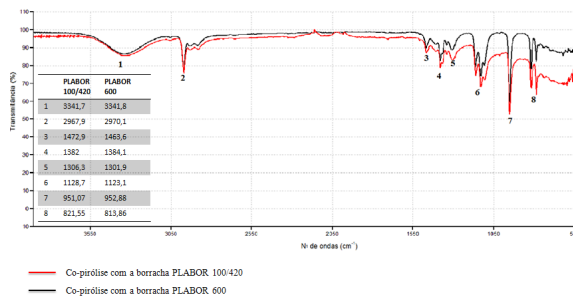


Figura 3: FTIR do óleo pirolítico produzido a partir dos experimentos com as borrachas PLABOR 100/420 e PLABOR 600.

Os espectros obtidos para ambas amostras de borracha estão de acordo com os valores apresentados na literatura. O primeiro pico em 3341 cm^{-1} é característico da ligação O-H do grupo álcool, fenol, ou ainda ácido carboxílico. O comprimento de onda em aproximadamente 2970 cm^{-1} é típico das ligações C-H dos alcanos. O pico situado em aproximadamente 1470 cm^{-1} também é peculiar às ligações C-H dos alcanos. O comprimento de onda próximo a 950 cm^{-1} é típico das ligações C=C dos alkenos. Entre 780 e 820 cm^{-1} aparecem os picos característicos das ligações C-H fora do plano, presentes nos compostos aromáticos. Assim, o óleo de pirólise é composto por uma mistura complexa de compostos orgânicos, incluindo uma proporção de alcanos e compostos aromáticos.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Verificou-se que através da co-pirólise foi possível remover a resina presente na areia. O char e o bio-óleo gerados podem ser utilizados na geração de energia.

4. REFERÊNCIAS

- AYLÓN, E.; FENÁNDEZ-COLINO, A.; NAVARRO, M. V.; GARCÍA, T.; MASTRAL, A. M. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. **Waste Management**, n. 30, p. 1220-1224, 2010.
- BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis. **Burlington: Academic Press**, 2010.
- FERNÁNDEZ, A.M.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R. A.M. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres. **Journal of Hazardous Materials**, n. 203–204, p. 236–243, 2012.
- GOULART, E. A. Reciclagem Energética de pneus automotivos através de reator de leito fluidizado: uma proposta para a questão ambiental. **Dissertação de mestrado da Universidade Estadual de Campinas**. Campinas, 1999.
- SANTURDE, A.R.; COZ, A.; VIGURI, J.R.; ANDRÉS, A. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. **Construction and Building Materials**, n. 27, p. 97–106, 2012.
- ZOLEZZI, M.; NICOLLELA, C.; FERRARA, S.; IACOBUCCI, C.; ROVATTI, M. Conventional and fast of automobile shredder residues (ASR). **Waste Management**, v. 24, i. 7, p. 691-699, 2004.