

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
COMBUSTIBILIDADE DE PNEUS INSERVÍVEIS E SUAS MISTURAS COM CARVÃO
MINERAL EM TERMOBALANÇA VISANDO À INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS**

Gabriel Penna Kramer Lima
Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2022

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
COMBUSTIBILIDADE DE PNEUS INSERVÍVEIS E SUAS MISTURAS COM CARVÃO
MINERAL EM TERMOBALANÇA VISANDO À INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS

Gabriel Penna Kramer Lima
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da
Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Tecnologia Mineral,
Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Coorientadora: Dra. Juliana Gonçalves Pohlmann

Porto Alegre

2022

Dedico este trabalho àquela que é a síntese e àquele que é a base de meu amor, Ângela e Vicente. E a todos aqueles que também sou eu.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ângela e Vicente, meu irmão, Gustavo, e toda minha família, pelo apoio e por terem me permitido ser tudo aquilo que eu sou e querer tudo o que quero ser.

Ao Prof. Dr. Eduardo Osório pela orientação e apoio transmitido.

À Dra. Juliana Gonçalves Pohlmann, pela coorientação e suporte técnico na elaboração deste trabalho.

Aos professores membros da banca, pelas correções, sugestões de melhoria e todo o tempo dispendido para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Me. Hector Alejandro Picarte Fragoso, pelo acolhimento, orientação e suporte teórico e experimental durante toda a execução do mestrado.

Aos meus amigos, camaradas e suas/nossas famílias, pelo carinho, compreensão e firmeza fornecidos durante todos os dias da elaboração da dissertação.

À minha companheira, Clara, pelo amor, companheirismo e todo o suporte fornecido.

Aos demais amigos da pós-graduação do LaSid, Anderson Agra, Anderson Nicolodi, Christian Madera, Matheus Coppe e Matheus Fraga, assim como todos os bolsistas de iniciação científica envolvidos, por todo o apoio e orientação durante a realização do trabalho.

Ao Laboratório de Siderurgia (LaSid), pela infraestrutura fornecida.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), pelo ensino de excelência promovido por uma instituição de educação pública, gratuita e que sempre deve servir ao povo.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS) e à Universidade Federal do Ceará (UFC), pelo apoio na elaboração dos ensaios durante a pandemia.

À ArcelorMittal Brasil S. A. pelo incentivo e suporte financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pelo auxílio financeiro.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 A ROTA ALTO-FORNO PARA PRODUÇÃO DE FERRO – GUSA	18
3.2 INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEIS AUXILIARES NO ALTO-FORNO.....	19
3.2.1 Definição geral.....	19
3.2.2 Sistema de injeção do alto-forno	21
3.2.3 Aspectos de combustão do carvão pulverizado em injeções no alto-forno	23
3.2.4 Aspectos da qualidade do combustível para PCI	26
3.3 O PNEU INSERVÍVEL	30
3.3.1 Estrutura básica do pneu.....	31
3.3.2 Definição de pneu inservível.....	32
3.3.3 Principais componentes do pneu inservível.....	34
3.3.4 Composição química do pneu inservível	41
3.3.5 Ciclo de vida: Rotas não siderúrgicas para a utilização de pneus inservíveis	46
3.4 PIRÓLISE E COMBUSTÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS PULVERIZADOS.....	53
3.4.1 Testes em termobalança termogravimétrica (TGA/DTG)	53
3.4.2 Comportamento de pirólise do pneu inservível.....	54

3.4.3	Comportamento de combustão do pneu inservível	56
3.5	ROTAS SIDERÚRGICAS PARA UTILIZAÇÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS	64
3.5.1	Histórico de pesquisas e principais contribuições	65
3.5.2	Adição de pneus inservíveis no processo de injeção de Carvão Pulverizado	69
4	MATERIAIS E MÉTODOS	76
4.1	FLUXOGRAMA	76
4.2	MATÉRIAS PRIMAS	76
4.3	PREPARAÇÃO E SELEÇÃO DAS AMOSTRAS	77
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	79
4.4.1	Análise imediata	79
4.4.2	Análise elementar	80
4.4.3	Poder calorífico superior	80
4.4.4	Análise granulométrica	81
4.4.5	Análise petrográfica	81
4.4.6	Composição química das cinzas	81
4.4.7	Fusibilidade das cinzas	82
4.5	AVALIAÇÃO DE COMBUSTIBILIDADE E DO COMPORTAMENTO DE PIRÓLISE EM TGA	83
4.5.1	Ensaio de pirólise e co-pirólise não-isotérmicos dos combustíveis individuais e das misturas	85
4.5.2	Ensaio de combustão e co-combustão não-isotérmicos dos combustíveis individuais e misturas	86
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1	COMBUSTÍVEIS INDIVIDUAIS	90
5.1.1	Seleção das amostras de pneus inservíveis	90

5.1.2	Caracterização química.....	92
5.1.3	Análise petrográfica do carvão mineral	95
5.1.4	Caracterização física das faixas granulométricas das amostras de pneus inservíveis	97
5.1.5	Caracterização das cinzas.....	101
5.1.6	Ensaio de pirólise em TGA.....	106
5.1.7	Ensaio de combustão em TGA.....	110
5.2	MISTURAS.....	127
5.2.1	Caracterização química.....	127
5.2.2	Ensaio de co-pirólise em TGA.....	131
5.2.3	Ensaio de co-combustão em TGA.....	134
6	CONCLUSÕES.....	145
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	148
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
9	APÊNDICES.....	172
	Apêndice A – Revisão Sistemática da Literatura: Rotas siderúrgicas para utilização de pneus inservíveis – Histórico de pesquisas e principais contribuições.....	172
	Apêndice B – Documento de registro da condução de buscas realizadas em cada fonte (resultados indicam o número de trabalhos obtidos pela pesquisa)	185
	Apêndice C – Formulário de extração de dados	189
	Apêndice D – Avaliação Estatística dos Resultados dos Ensaios de Combustibilidade – ANOVA Two Way com repetição.....	190

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Cortes transversais do alto-forno com (a) as principais partes do equipamento e o (b) processo básico de operação	19
Figura 3.2 - Esquema básico de um sistema de injeção do alto-forno com as suas principais unidades.....	22
Figura 3.3 - Esquema da combustão de uma partícula de carvão injetada no alto-forno	24
Figura 3.4 - Composição dos gases ao longo da ventaneira e do alto-forno	25
Figura 3.5 - Estrutura básica de um pneu radial	31
Figura 3.6 - Volumes de pneus destinados pela meta de logística reversa nos últimos 20 anos no Brasil	33
Figura 3.7 - Principais materiais constituintes em pneus radiais	34
Figura 3.8 - Estruturas moleculares das principais borrachas constituintes dos pneus	35
Figura 3.9 - Reação de vulcanização da borracha natural	36
Figura 3.10 – Estrutura molecular típica do negro de fumo em nível (a) molecular e (b) atômico.....	38
Figura 3.11 – Estrutura da malha de aço, do tecido de nylon e do revestimento na (a) estrutura interna do pneu e (b) sua visão aproximada	40
Figura 3.12 - Fluxograma das principais rotas de utilização de pneus inservíveis no cenário brasileiro	47
Figura 3.13 – Processo típico de granulação por recuperação de pneus inservíveis ...	51
Figura 3.14 - Planta típica de pirólise de pneus inservíveis	53
Figura 3.15 - Áreas típicas de perda peso das borrachas constituintes do pneu durante a pirólise em ensaios de TGA	55
Figura 3.16 – Principais etapas do processo de combustão de uma partícula de pneu inservível.....	57
Figura 3.17 – Exemplo de comportamento de perda de massa do processo de combustão de uma partícula de pneu inservível em análise termogravimétrica (DTG).....	60
Figura 3.18 – Ensaios de câmara de alta velocidade referente à combustão de partículas de borracha estireno-butadieno (SBR) e (b) de pedaços de pneus inservíveis.	61

Figura 3.19 - Principais rotas siderúrgicas de estudos sobre o uso de pneus inservíveis abordados mundialmente.....	65
Figura 3.20 - Distribuição por país dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de Forno Elétrico à Arco (FEA).....	66
Figura 3.21 - Distribuição por país dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de coqueificação ao longo dos anos	68
Figura 3.22 - Distribuição por país dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de Injeção de Carvão Pulverizado (PCI) ao longo dos anos	70
Figura 4.1 – Fluxograma com amostras e etapas experimentais do trabalho.	76
Figura 4.2 – (a) carvão mineral BV_100%; e amostras de pneus inservíveis (b) T1_100% e (c) T2_100%.....	77
Figura 4.3 - Esquema da termobalança Netzsch 409 PC Luxx. 1) Saída de gases. 2) Entrada do gás de purga. 3) Entrada do gás protetor para a balança. 4) Sistema de vácuo	84
Figura 4.4 – Curvas termogravimétricas típicas de ensaios não-isotérmicos em termobalança	85
Figura 5.1 – Histograma de refletância da vitrinita do carvão mineral (BV_100%) utilizado neste estudo.....	97
Figura 5.2 – Distribuição granulométrica e identificação das faixas predominantes das amostras de pneus inservíveis selecionadas para o estudo	98
Figura 5.3 – Faixas granulométricas predominantes do pneu T1_100%: (a) 600-300 μm ; (b) 300-150 μm ; (c) <150 μm	100
Figura 5.4 – Cinzas das amostras de pneus inservíveis (a) T1_100% e (b) T2_100%, selecionadas para o estudo	104
Figura 5.5 – Comportamento de pirólise do carvão mineral (BV_100%) obtidos em testes em TGA.....	106
Figura 5.6 - Comportamento de pirólise das amostras de pneus inservíveis (linhas contínuas: T1_100% e linhas tracejadas: T2_100%) obtidos em testes em TGA.....	108
Figura 5.7 - Comportamento de combustão do carvão mineral (BV_100%) obtidos em testes em TGA	110

Figura 5.8 – Perfil de combustão das amostras de pneus inservíveis (T1_100% e T2_100%) obtidos em testes em TGA	112
Figura 5.9 – Comportamento de combustão do (a) pneu T1_100% (T1_600) e de suas faixas granulométricas predominantes (T1_600_300; T1_300_150; T1_150); (b) pneu T2_100% (T2_600) e de suas faixas granulométricas predominantes (T2_600_300; T2_300_150; T2_150), obtidos em testes em TGA	117
Figura 5.10 - Efeito do tipo de amostra de pneu sobre as temperaturas de pico médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A e B)	119
Figura 5.11 - Efeito da granulometria sobre as temperaturas de pico médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A, B e C)	121
Figura 5.12 - Efeito da granulometria sobre as taxas máximas de reação médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A, B e C)	123
Figura 5.13 - Efeito da interação tipo de amostra de pneu x granulometria sobre as taxas máximas de reação médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A, B, C e D)	125
Figura 5.14 - Evolução do PCS médio em relação ao teor de pneu inservível adicionado nas misturas com carvão	129
Figura 5.15 - Comportamento de pirólise e co-pirólise dos combustíveis individuais e das misturas de pneus inservíveis com carvão mineral obtidos em testes em TGA.....	132
Figura 5.16 – Taxa de reação em função da temperatura para ensaios de combustão de misturas de carvão mineral com pneus inservíveis (a) até 500°C e (b) de 500 à 1000 °C obtidos em testes em TGA.....	135
Figura 5.17 - Efeito da composição de pneu inservível sobre as taxas máximas de reação médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A e B)	139
Figura 5.18 – Graus de conversão ao longo da temperatura para (a) T1_100% e (b) T2_100%.....	140
Figura 5.19 - Efeito da composição de pneu inservível sobre os graus de conversão médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A, B e C)	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição elementar típica do conteúdo polimérico de pneus inservíveis	42
Tabela 3.2 - Composição média típica de pneu inservível, considerando malha metálica, têxtil e aditivos.....	43
Tabela 3.3 – Análise imediata de pneus inservíveis com origens e características distintas	43
Tabela 3.4 - Volumes de pneus inservíveis destinados para cada rota no Brasil (jan-dez de 2019).....	49
Tabela 3.5 – Principais dados das pesquisas desenvolvidas na rota siderúrgica de Forno Elétrico à Arco (FEA) ao longo dos anos	67
Tabela 3.6 - Principais dados das pesquisas desenvolvidas na rota siderúrgica de coqueificação ao longo dos anos	69
Tabela 3.7 - Principais dados das pesquisas desenvolvidas na rota siderúrgica de Injeção de Carvão Pulverizado ao longo dos anos.....	71
Tabela 3.8 – Graus de conversão do antracito (WBC), do pneu inservível (WTT) e de suas misturas em determinadas temperaturas	73
Tabela 4.1 - Caracterização das amostras dos combustíveis individuais, faixas granulométricas e misturas	79
Tabela 5.1 – Caracterização química dos lotes de pneus inservíveis recebidos pela empresa de reciclagem.	91
Tabela 5.2 - Caracterização química dos combustíveis individuais utilizados no estudo	92
Tabela 5.3 - Composição petrográfica e dados de refletância do carvão mineral (BV_100%) utilizado neste estudo	96
Tabela 5.4 – Percentual retido e caracterização química das faixas granulométricas das amostras de pneus inservíveis selecionadas para o estudo	99
Tabela 5.5 - Componentes majoritários das cinzas dos combustíveis individuais	101
Tabela 5.6 - Temperaturas características dos ensaios de fusibilidade de cinzas dos combustíveis individuais.....	104

Tabela 5.7 - Principais parâmetros médios derivados das curvas do comportamento de combustão do carvão mineral obtidos em testes em TGA	111
Tabela 5.8 - Principais parâmetros médios derivados das curvas do comportamento de combustão das amostras de pneus inservíveis, obtidos em testes em TGA	113
Tabela 5.9 - Principais parâmetros derivados das curvas do comportamento de combustão das amostras de pneus inservíveis e suas faixas granulométricas predominantes, obtidos em testes em TGA	118
Tabela 5.10 – Caracterização química e poder calorífico superior médio dos combustíveis individuais e das misturas	128
Tabela 5.11 – Principais parâmetros derivados das curvas do comportamento de pirólise dos combustíveis individuais e das misturas de pneus inservíveis com carvão mineral obtidos em testes em TGA.....	133
Tabela 5.12 - Principais parâmetros derivados das curvas do comportamento de combustão do carvão e suas misturas com pneu inservível, obtidos em testes em TGA	138

RESUMO

A injeção de carvão pulverizado (*Pulverized Coal Injection* - PCI) é uma tecnologia já consolidada do alto-forno que promove a redução no consumo de coque, gera maior flexibilidade operacional e aumenta a produtividade dos altos-fornos. Atualmente, as alterações nas condições de operação do alto-forno consequentes da busca constante do aumento da taxa de injeção de carvão na prática industrial geram a busca de combustíveis alternativos, nacionais, eficientes e de baixo custo. Assim, a utilização de pneus inservíveis através de rotas siderúrgicas, incluindo a tecnologia de PCI, surge como uma alternativa. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de combustão de duas amostras de pneus inservíveis pulverizados com distintos teores de malha como aditivos em misturas com carvão baixo-volátil pulverizado, visando à sua futura injeção em altos-fornos. Para isto, foi realizado uma revisão sistemática da literatura sobre o estado da arte da utilização de pneus inservíveis na siderurgia. Além disso, foi estudado a caracterização e o comportamento de pirólise e combustibilidade em termobalança de um carvão mineral baixo volátil, duas amostras de pneus inservíveis com diferentes teores de malha de aço e suas misturas em 5, 10 e 30% em massa. O comportamento não aditivo dos poderes caloríficos das misturas com os pneus e o carvão indicou que houve efeito sinérgico positivo na adição de ambas as amostras de pneus. O comportamento de co-pirólise e de co-combustão das misturas corresponderam à soma dos comportamentos individuais dos seus constituintes individuais. Os ensaios de co-pirólise e co-combustão indicaram que a adição das amostras de pneus inservíveis gerou uma redução da temperatura de ignição do carvão. No início da combustão, a adição das amostras aumentou o grau de conversão nos momentos iniciais, e garantiu a manutenção do grau de conversão nos momentos finais de combustão, gerando o efeito de suporte de combustão. A adição de 10% de pneu foi a que apresentou o comportamento otimizado, com o melhor balanço entre a melhora do comportamento de combustão e o limite do teor de cinzas exigido para PCI.

Palavras-chave: injeção de carvão pulverizado, alto-forno, pneu inservível, combustibilidade, revisão sistemática, caracterização, TGA.

ABSTRACT

Pulverized Coal Injection (PCI) is a blast furnace consolidated technology that reduces coke consumption, generates operational flexibility and increases blast furnaces productivity. Currently, operating conditions changes in blast furnace resulting from the search to coal increase injection rate in industrial practice promote the search for alternative, national, efficient and low-cost fuels. Thus using of waste tires through steelmaking routes, including PCI technology, arises as an possibility. The objective of this work was the combustion behavior evaluation of two scrap tires samples pulverized with different cords contents as additives in mixtures with a low volatile pulverized coal, aiming at future injection in blast furnaces. For this, a literature systematic review was made about the use of waste tires in the steel industry state of the art. In addition, the characterization and behavior of pyrolysis and combustibility analysis in thermobalance of coal, samples of scrap tires and their mixtures in 5, 10 and 30in weight were studied. The calorific values non-additive behavior for samples tires and coal mixtures indicated that there was a positive synergistic effect in the addition of both tire samples. The mixtures co-pyrolysis and co-combustion behavior coincided to amount of their individual constituents behaviors. Co-pyrolysis and co-combustion tests also indicated that the tire samples addition generated a reduction of the coal ignition temperature. At the beginning of combustion, the tire addition increased degree of conversion in the initial moments, and ensured the maintenance of degree of conversion in the final moments of combustion, promoting the combustion support effect. The 10% tire addition showed the best behavior, with a better balance between the improvement in combustion behavior and the ash content limit required for PCI.

Keywords: pulverized coal injection, blast furnace, scrap tire, combustibility, systematic review, characterization, TGA.

1 INTRODUÇÃO

A rota alto-forno para redução do minério de ferro e produção do ferro-gusa é a mais utilizada em todo o mundo. O processo de injeção de carvão pulverizado (*Pulverized Coal Injection* - PCI) através das ventaneiras dos altos-fornos é uma tecnologia já consolidada que promove a redução no consumo de coque, gera maior flexibilidade operacional e aumenta a produtividade dos altos-fornos, além de poder contribuir para redução das emissões de CO₂ na siderurgia.

No cenário da siderurgia brasileira, todo carvão mineral empregado na rota alto-forno, tanto para coqueificação quanto para PCI, é importado (IABR, 2021), encarecendo os custos e aumentando a dependência do mercado externo e do combustível de origem fóssil. Em função disso, a busca de combustíveis alternativos, nacionais, eficientes e de baixo custo vem se tornando foco de estudo das linhas de pesquisas para construir possibilidades concretas de superação destes.

Em paralelo a este cenário, a indústria automobilística brasileira encontra-se em um desafio relacionado ao tratamento de pneus inservíveis, que é definido como um pneu que apresenta danos irreparáveis em sua estrutura e não pode ser utilizado mais à rodagem ou à reforma (CONAMA, 2009). Atualmente, o Brasil é o sétimo maior produtor mundial de pneus para automóveis e o quinto em pneus para caminhão/ônibus e camionetas, com aproximadamente 68 milhões de unidades de pneus, considerando reposição, montadoras e exportação (ANIP, 2021b). Assim, a alta produção de pneus promove uma alta geração de pneus inservíveis nacionalmente. Entre 2013 e 2019 o país produziu anualmente mais de 400 mil toneladas de pneus inservíveis (RECICLANIP, 2021), tornando-se um gerador em potencial deste resíduo no mundo. Entretanto, ainda é pouco mensurável o tamanho e todas as possíveis ramificações dos caminhos de destinação dos pneus inservíveis no Brasil, assim como suas potencialidades no aproveitamento deste resíduo.

A partir desses dois cenários, a utilização de pneus inservíveis através da rota siderúrgica de PCI surge como uma alternativa em potencial para responder a demanda do setor siderúrgico de combustíveis nacionais, eficientes e de baixo custo para substituir

parcialmente o carvão mineral, ao mesmo tempo que contribui para construção de novas rotas para o tratamento de pneus inservíveis.

Devido às razões oriundas das características do pneu original e das próprias rotas nas quais ele é tratado, o pneu inservível é um combustível que pode apresentar características bastante heterogêneas. Ele é formado basicamente por uma estrutura polimérica constituída de várias borrachas e aditivos; enchimento de negro de fumo e malhas de origem inorgânica (metálicas e têxteis). Seu alto conteúdo orgânico, ligado ao elevado teor de carbono, geralmente confere ao pneu inservível poder calorífico elevado o suficiente para garantir uma forte qualidade energética quando utilizado como combustível (DÍEZ, MARTÍNEZ, *et al.*, 2004) (DOURADO, RABELO, *et al.*, 2018). As misturas de borrachas utilizadas conferem ao pneu inservível altas concentrações de material volátil, e por isso se espera que possa contribuir para melhora da combustibilidade de carvões baixo voláteis e na geração de *chars* mais reativos durante a injeção (LI, MA, *et al.*, 2006) (ZHANG, REN, *et al.*, 2012a). Porém, devido ao alto custo dos processos de pulverização e de separação do conteúdo inorgânico destes resíduos, muitos pneus inservíveis apresentam teores diferentes de malha metálica e têxtil, que ao serem queimados promove a formação de cinzas no resíduo. Estes teores podem variar o nível de influência para o comportamento de combustão do pneu inservível.

Dessa forma, encara-se como de extrema importância estudar a performance de pirólise e de combustão dos pneus inservíveis com altos teores de malha a partir da técnica de análises termogravimétricas, uma ferramenta bastante útil que permite comparar os comportamentos de pirólise e combustibilidade dos pneus inservíveis com os do carvão mineral. Além disso, é necessário estudar o comportamento de pirólise e de combustão de misturas de pneus inservíveis com carvão mineral, de forma a conhecer os efeitos da adição dos resíduos nestes comportamentos e avaliar a potencialidade para futuros estudos visando à injeção destes combustíveis em PCI, podendo abrir portas para um projeto de desenvolvimento da aplicação do uso de materiais nacionais, eficientes e de baixo custo na siderurgia brasileira.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da caracterização e do comportamento de combustibilidade em termobalança de pneus inservíveis pulverizados individuais e em misturas com carvão mineral baixo volátil tipicamente utilizado para PCI, visando à sua futura injeção em altos-fornos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Executar uma metodologia de revisão sistemática da literatura para descrever o grau de desenvolvimento do estado da arte do uso de pneus inservíveis na siderurgia com enfoque da sua aplicação em processos de PCI;
- Caracterizar os combustíveis individuais (carvão mineral e pneus inservíveis) e suas misturas em relação às análises químico-físicas, análises das cinzas, análises do poder calorífico, análises das distribuições granulométricas (no caso dos pneus inservíveis) e da análise petrográfica (no caso do carvão mineral);
- Avaliar o efeito da adição de pneus inservíveis nos poderes caloríficos superiores do carvão mineral pulverizado utilizando bomba calorimétrica;
- Estudar o comportamento de pirólise e a combustibilidade dos combustíveis individuais e de suas misturas utilizando termobalança;
- Avaliar o efeito das faixas granulométricas predominantes dos pneus inservíveis nas suas combustibilidades em termobalança.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o intuito de apresentar a fundamentação teórica na qual foi baseado este trabalho, este capítulo traz primeiro um apanhado geral da literatura acerca da rota do alto-forno para a produção do ferro-gusa e da tecnologia de injeção de combustíveis auxiliares. Após, é aprofundado assuntos referentes ao pneu inservível, sua composição química e suas atuais rotas de destinação. Também é apresentado estudos direcionados ao seu comportamento de pirólise e combustão.

Por fim, o último item deste capítulo apresenta o resultado de uma revisão sistemática que foi feita com objetivo de retratar os estudos referentes à aplicação de pneus inservíveis nas tecnologias siderúrgicas, como coqueificação, forno elétrico a arco (FEA) e PCI, no qual o último é abordado mais profundamente no decorrer do subcapítulo.

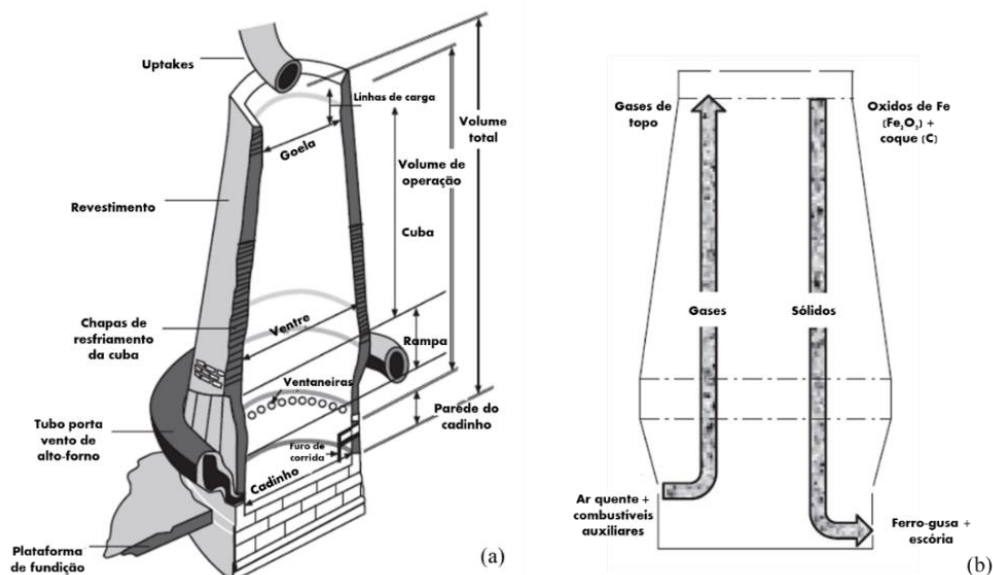
3.1 A ROTA ALTO-FORNO PARA PRODUÇÃO DE FERRO – GUSA

A rota de produção do alto-forno possui uma literatura extensa. Serão apresentados na sequência um resumo com os principais dados e aspectos deste processo siderúrgico. Mais informações podem ser obtidas por meio da literatura em Biswas (1981), Yokoji *et al.* (2007), Geerdes *et al.* (2009) e Cameron *et al.* (2020).

O alto-forno é uma rota de produção de aço que possui altos níveis de produtividade; operação contínua por longo tempo e com alta disponibilidade de tempo de produção (médias acima de 95% do tempo total disponível); e conta hoje com o uso de outros redutores energéticos além do coque, como gás natural, carvão pulverizado e outros combustíveis. Em relação aos custos, o alto-forno é a operação mais cara em uma siderúrgica integrada, do ponto de vista operacional, de manutenção e de custo de capital. No total, o custo da produção de ferro-gusa no equipamento é de cerca de 75% do custo do aço produzido (CAMERON, SUKHRAM, *et al.*, 2020). O Brasil apresenta uma forte presença na participação da produção mundial, com produção de 26 milhões de toneladas, equivalente a 2% da produção mundial (ASSOCIATION, 2017)..

A Figura 3.1 apresenta dois cortes transversais do corpo principal do alto-forno, mostrando o processo básico de operação com a nomenclatura recorrente na indústria para cada parte do equipamento e que serão utilizadas nesse trabalho para a descrição do processo.

Figura 3.1 - Cortes transversais do alto-forno com (a) as principais partes do equipamento e o (b) processo básico de operação



Fonte: Adaptado de Cameron *et al.* (2020)

3.2 INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEIS AUXILIARES NO ALTO-FORNO

3.2.1 Definição geral

A tecnologia de injeção de combustíveis auxiliares não é recente, sendo patenteada ainda no século XIX nas primeiras indústrias do mundo. Nos anos 60 ela começou a se tornar uma realidade industrial em países como a China e a Inglaterra e nos anos 70 foi mundialmente difundida. Atualmente, o principal combustível auxiliar injetado nas ventaneiras dos altos-fornos é o carvão pulverizado, sendo a tecnologia chamada de *Pulverized Coal Injection* (PCI). No Brasil, o PCI teve início nos altos-fornos a coque na década de 90 na Usiminas. Praticamente todos os altos-fornos brasileiros

que utilizam combustível auxiliares, utilizam carvão pulverizado, seja vegetal ou mineral (YOKOJI, MOURÃO, *et al.*, 2007).

O principal objetivo do PCI é a redução dos custos de produção do ferro-gusa a partir da substituição do coque por carvões não-coqueificáveis. O carvão pulverizado acaba sendo uma fonte extra de fornecimento de carbono para geração de atmosfera redutora, contribuindo para redução da taxa de coque utilizada (DENO e OKUNO, 2000). O *char* que não é totalmente consumido após a combustão também pode reagir com o metal líquido, contribuindo com a sua carburação. A dissolução do *char* no metal depende de fatores como tamanho de partícula estrutura do *char*, matéria mineral e composição do metal (LU, SAHAJWALLA e HARRIS, 2000). Entretanto, o carvão injetável não pode substituir o coque como formador de um leito permeável dentro do alto-forno para o ferro-gusa descer e os gases subirem. Assim, mesmo havendo fornecimento de calor e carbono, maiores taxas de carvão promovem problemas na circulação dos gases e do ferro-gusa no interior do reator, proporcionando menor tempo de vida para o alto-forno (CARPENTER, 2006).

Carpenter (2006) e Fernandes (2007) pontuaram os principais benefícios operacionais proporcionados pelo PCI:

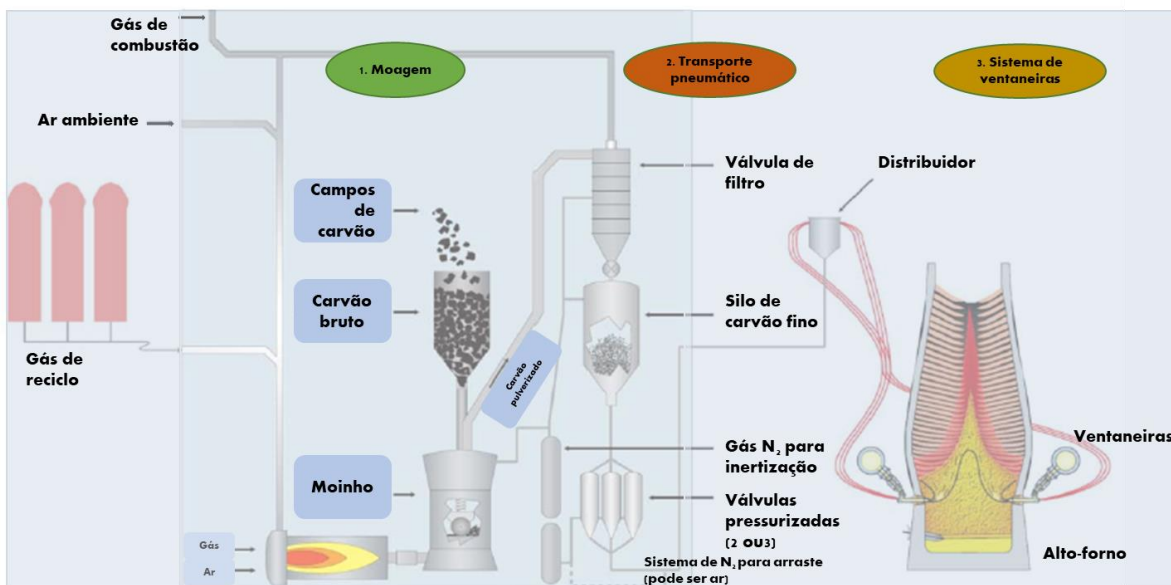
- Menor consumo de carvões coqueificáveis de alto custo. O preço do coque aumentou nos últimos anos e é esperado que se mantenha alto, criando mais demanda por carvões mais baratos;
- Prolongamento da vida útil das coquearias, uma vez que uma menor produção de coque é requerida. O PCI também reduz a necessidade de novas baterias de coque de alto custo.
- Aumento da produtividade do alto-forno, isto é, a quantidade de gusa produzido por dia (em conjunto com outras mudanças operacionais);
- A injeção viabiliza o alcance e controle da temperatura ótima de chama. Devido ao seu efeito refrigerante, o carvão injetado causa um abaixamento da temperatura de chama, permitindo diminuir sensivelmente o vapor injetado e aumentar o enriquecimento do ar com a temperatura de sopro maximizada. A conjunção de todos esses fatores minimiza o consumo de combustíveis e aumenta a produtividade do forno;

- A taxa de injeção do PCI possui alta flexibilidade, podendo ser modificada em um curto espaço de tempo. Desta forma, o PCI permite que a temperatura de chama seja ajustada rapidamente, diminuindo a dependência do ajuste da distribuição de carga no topo do alto-forno, adquirindo maior flexibilidade operacional para suas condições térmicas;
- Redução das emissões na usina, em particular as provenientes da coqueria;

3.2.2 Sistema de injeção do alto-forno

Atualmente, toda usina que opera altos-fornos com PCI possuem um sistema de injeção que define a granulometria do carvão em que ela é capaz de operar. O sistema basicamente é constituído por: (i) a unidade de moagem, onde é realizada a pulverização do carvão para a faixa granulométrica adequada; (ii) a unidade de transporte pneumático, que realiza a distribuição constante de carvão pulverizado; e (iii) o sistema das ventaneiras, onde o carvão pulverizado é transferido para dentro da zona de combustão do alto-forno (CARPENTER, 2006); (MOTTA, 2015). A Figura 3.2 apresenta o esquema básico de um sistema de injeção normalmente empregado em um alto-forno.

Figura 3.2 - Esquema básico de um sistema de injeção do alto-forno com as suas principais unidades



Fonte: Adaptado de Geerds (2009)

No início da unidade de moagem ocorre a etapa de secagem, onde o gerador de gás quente queima gás natural e os próprios gases de saída do processo para fornecer calor na operação e garantir a redução do carvão para a granulometria desejável. O custo de moagem e a estabilidade do fornecimento de carvão e outros combustíveis sólidos são os principais fatores que devem principiar a escolha da faixa granulométrica.

Após, o carvão passa para a unidade de transporte pneumático, onde primeiramente percorre um filtro de mangas e é levado até um silo de armazenamento. O silo de carvão pulverizado é mantido inerte por nitrogênio e os teores de oxigênio e monóxido de carbono são monitorados continuamente contra riscos de incêndio e explosão. O carvão fino cai por gravidade e é filtrado por uma peneira vibratória antes de abastecer o vaso (MOTTA, 2011), para reter corpos estranhos ao processo. A partir de válvulas automáticas, o carvão é enviado do silo para os vasos de injeção. Geralmente o circuito do sistema de injeção demanda pelo menos dois vasos de injeção que podem estar configurados (a) em série, onde o vaso superior repõe periodicamente o vaso inferior, que é mantido sempre sob pressão e injeta continuamente o carvão para o alto-

forno; ou (b) em paralelo, onde os vasos de injeção operam em ciclos, enquanto um vaso é mantido sob pressão e injeta carvão pulverizado até um distribuidor, o outro é despressurizado, alimentado com carvão e é novamente pressurizado com nitrogênio.

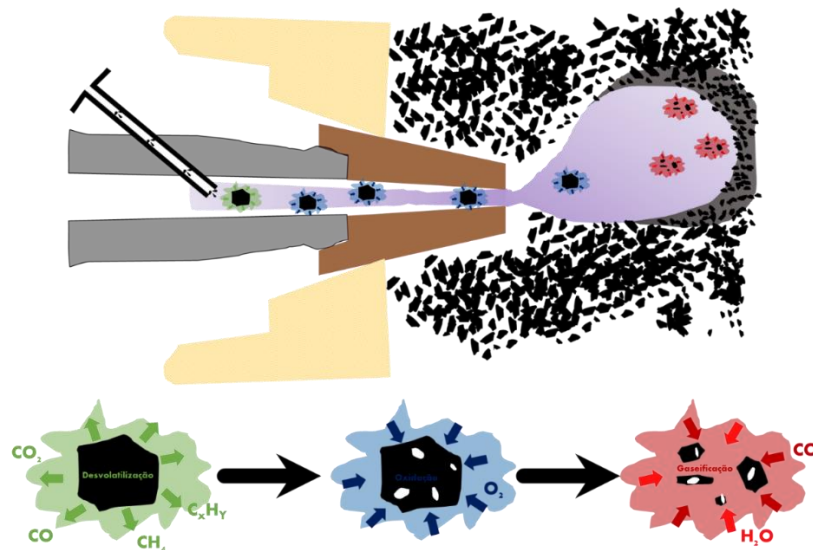
O carvão é então transportado pneumáticamente até o alto-forno pelo distribuidor. Dependendo do número de lanças de injeção, o distribuidor divide o único fluxo proveniente do vaso de injeção em vários outros fluxos. O processo se repete de forma alternada e durante as trocas, o sistema é capaz de manter uma injeção contínua. O consumo de energia do transporte também tem relação direta com a granulometria, de forma que quanto mais fina for a faixa granulométrica maior será o consumo de energia no processo. Por fim, a lança de injeção transfere o carvão até as ventaneiras. As partículas de carvão que saem da lança entram em contato com o sopro de ar aquecido a aproximadamente 1200 °C e iniciam o processo de combustão (CARPENTER, 2006).

3.2.3 Aspectos de combustão do carvão pulverizado em injeções no alto-forno

O fenômeno da combustão que o carvão pulverizado desenvolve durante o processo de injeção é considerado um sistema de reação heterogênea do tipo gás-sólido e ocorre ao longo da extensão da lança de injeção, que varia entre 700 a 2000 mm de comprimento. O carvão é queimado conforme arrastado pela corrente de ar quente promovida para ascender no alto-forno, em temperaturas entre 1000 e 1200 °C e com velocidades entre 180 a 250 m/s, promovendo altas taxas de aquecimento do carvão (10^5 a 10^6 °C/s). As temperaturas e pressões em que o carvão atinge durante a combustão no *raceway* são altas, entre 1400 a 2200 °C e em torno de 450 kPa, respectivamente, ocorrendo em tempos de residência extremamente curtos, entre 40 a 100 ms.

As etapas podem ser definidas como: aquecimento; desvolatilização por pirólise; ignição e combustão dos gases da pirólise; oxidação do *char*, e gaseificação do *char*. A Figura 3.3 apresenta um esquema da combustão do carvão pulverizado ao deixar o sistema de ventaneiras e entrar a zona de combustão do alto-forno.

Figura 3.3 - Esquema da combustão de uma partícula de carvão injetada no alto-forno



Fonte: Adaptado de Carpenter (2006)

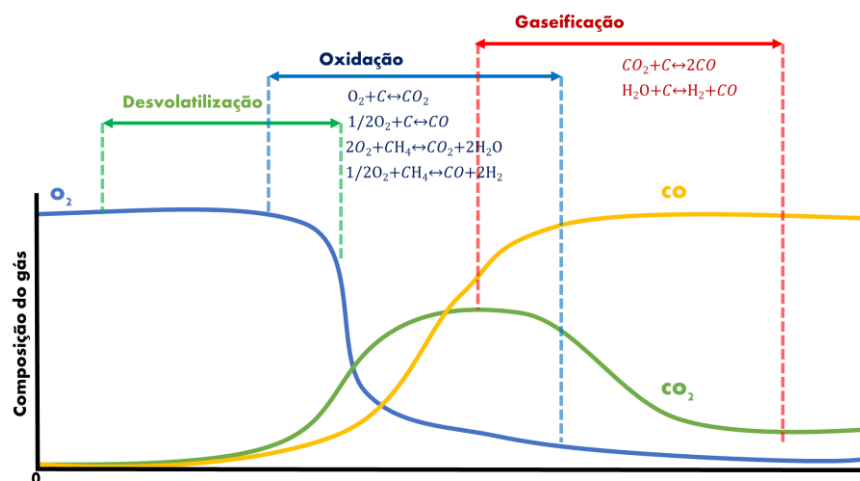
No momento em que a partícula de carvão termina de atravessar a ventaneira, ocorre o seu aquecimento e a sua umidade é retirada em um processo altamente endotérmico. Conforme Hutny, Lee e Price (1991), a etapa de desvolatilização também é altamente endotérmica, e ocorre em tempos muito curtos, entre 2 a 20 ms. Isto se deve principalmente ao fato das partículas estarem escoando em um regime fortemente turbulento onde elas estão finamente dispersas nos gases pré-aquecidos. Quase que instantaneamente à etapa de desvolatilização, inicia-se a ignição e combustão dos produtos voláteis liberados na pirólise do carvão. A combustão dos gases de pirólise é uma reação homogênea do tipo gás-gás que gera principalmente CO_2 e H_2O , sendo também fortemente exotérmica e igualmente rápida, devido principalmente à elevada turbulência do sistema. Simultaneamente ao final da etapa de combustão dos voláteis, o *char* gerado pela desvolatilização inicia o processo de oxidação, na região próxima ao bico da ventaneira. Esta reação é exotérmica e oxida o carbono e hidrocarbonetos presentes no *char*, também gerando CO_2 e H_2O em oxidações completas, e CO e H_2 em oxidações incompletas. Porém, diferente da combustão dos voláteis, onde o mecanismo pelo qual ocorre a reação é explicada pela difusão em uma atmosfera rica em oxigênio e conseqüente alta área de reação, na oxidação do *char* o oxigênio é transportado por

uma superfície relativamente pequena dentro da partícula. Desta forma a oxidação do *char* é uma etapa mais lenta do que a combustão dos voláteis.

Por último, ocorre a etapa de gaseificação onde o *char* reage com os gases CO_2 e H_2O e produz CO e H_2 , em um tempo relativamente mais longo, sendo a etapa mais lenta de todos os processos, com tempos de residências muito mais curtos do que os tempos necessários para a gaseificação completa. Por isso, dificilmente uma combustão completa do carvão é alcançada na zona de combustão, e os *chars* gerados são arrastados para a cuba.

A Figura 3.4 apresenta o comportamento da composição dos gases na região de combustão durante a injeção de carvão pulverizado.

Figura 3.4 - Composição dos gases ao longo da ventaneira e do alto-forno



Fonte: Adaptado de Ishii (2000)

Tanto as etapas de combustão dos voláteis resultantes da pirólise quanto da oxidação do *char* promovem uma redução de O_2 e o aumento de CO_2 na região de combustão, dando início à etapa de gaseificação do *char*, onde o carbono presente reage com o CO_2 segundo a reação de *Boudouard*, e com a umidade proveniente do sopro e do carvão injetado, gerando os gases redutores do processo, CO e H_2 . Devido às reações de oxidação e gaseificação do *char* e do coque, há variações da concentração de CO e CO_2 à medida que a distância do bico das ventaneiras aumentam em direção a extensão do *raceway*. As concentrações de tais gases ao longo da distância das

ventaneiras dependem da temperatura e velocidade do sopro, da reatividade do coque e do teor de O_2 e H_2O do sopro (CARPENTER, 2006).

Na análise das etapas controladoras da taxa de combustão do *char*, definem-se três regimes de combustão dependendo das etapas limitantes da reação, descritos abaixo (SMOOT e SMITH, 1985):

- *Regime I* - Em temperaturas abaixo de 600°C para partículas finas e até em temperaturas mais elevadas para partículas grandes, a combustão do *char* é controlada pela taxa das reações químicas, pois a velocidade de chegada dos gases reagentes por difusão através da camada limite e dos poros do *char* é maior do que a sua taxa de consumo pela reação química.
- *Regime II* - Em temperaturas entre 600 e 800°C , as taxas de transporte dos gases por difusão são da mesma ordem de grandeza das taxas de consumo pelas reações químicas. Nesse caso, a combustão do *char* é controlada tanto pela reação química quanto pela difusão do oxigênio nos poros das partículas de *char*. Como a difusão através da camada limite é mais rápida do que a difusão nos poros, a maior parte da reação se dá na superfície das partículas de *char*.
- *Regime III* - Em temperaturas acima de 800°C , as reações de combustão são muito rápidas, de forma que os gases reagentes oxidam imediatamente o carbono ao chegarem à superfície externa da partícula de *char*. Neste regime, a taxa de combustão do *char* é controlada inicialmente pela difusão externa do oxigênio através da camada limite e, após, pela difusão do oxigênio através dos poros.

Na zona de combustão do alto-forno, caracterizada por temperaturas muito acima dos 1000°C , a taxa de combustão do *char* é controlada pela taxa de difusão do oxigênio até a superfície do *char* (regime III), logo é favorecida por regimes de escoamento turbulento dos gases, mas será pouco influenciada pelo aumento de temperatura.

3.2.4 Aspectos da qualidade do combustível para PCI

A seguir são descritas as principais propriedades dos carvões e demais combustíveis carbonosos para a injeção nos altos-fornos:

- a) *Matéria volátil*: são basicamente gases condensáveis (principalmente alcatrão) e gases não condensáveis compostos por parcela combustível (H_2 , CH_4 e CO) e não combustível (CO_2 e H_2O). Carvões com elevados teores de voláteis tendem a apresentar uma maior combustibilidade e gerar *chars* mais reativos. Porém, também geram maior volume de voláteis que tende a promover maior instabilidade na região das ventaneiras e aumentar a produção de finos de coque, uma vez que aumenta a pressão na região. O oposto tende a ocorrer com carvões de menores teores de voláteis, que apresentam uma menor combustibilidade, podendo gerar muitos finos e reduzir a permeabilidade do reator em altas taxas de injeção. Entretanto, além de apresentarem uma elevada taxa de substituição devido ao maior *rank* (HUTNY, LEE e PRICE, 1991), o volume de gases gerados diminuem consideravelmente, reduzindo problemas relacionados a instabilidade da zona de combustão.
- b) *Umidade*: promove impacto direto na etapa do transporte pneumático, aumentando a aglomeração dos finos e gerando bloqueios nas linhas. Além disso a umidade aumenta o consumo de energia de moagem para compensar o processo de retirada de água na estrutura do carvão, reduzindo o rendimento da secagem. A temperatura adiabática de chama também é reduzida quando o carvão apresenta alta umidade, devido a maior demanda energética da etapa de retirada de umidade durante a injeção.
- c) *Cinzas*: são os produtos derivados da matéria mineral durante a combustão completa do carvão. O aumento do teor de cinzas do carvão injetado tende a reduzir a sua eficiência de combustão (KUROSE, IKEDA e MAKINO, 2001), devido principalmente à maior capacidade térmica das cinzas e a possibilidade de formação de uma camada de cinzas fundidas sobre a superfície do *char*. Um aumento no teor de cinzas injetado também gera a redução da eficiência térmica do alto-forno em função da necessidade de um aporte adicional de energia para fundir o excedente de cinzas (HUTNY, LEE e PRICE, 1991). As cinzas também promovem um aumento no consumo de carbono, que reduz a taxa de substituição e aumenta a formação de escória, aumentando a necessidade de fluxantes e, conseqüentemente, diminuindo a produtividade. Em temperaturas de fusão

baixas, pode haver entupimento no sistema de injeção devido a formação prematura de escória.

- d) *Composição das cinzas*: os constituintes das cinzas do carvão afetam a eficiência do alto-forno e a qualidade do ferro-gusa produzido. Em relação às cinzas do carvão, os principais são:
- I. Sílica (SiO_2): afeta a viscosidade da escória, refletindo no seu escoamento durante o vazamento e na interação gusa/escória. A queima de sílica também pode favorecer a formação de gás SiO em contato com o gusa, aumentando o teor de sílica no produto.
 - II. Alumina (Al_2O_3): diminui a basicidade das cinzas e altos teores podem exigir a adição de fluxantes.
 - III. Álcalis (K_2O e Na_2O): pode reagir com os refratários ou com a carga e formar novos compostos na parte superior do reator. Eles tendem a, nos refratários, onde a temperatura é menor, solidificar e formar uma casca que prejudica a circulação da carga e dos gases. Já na própria carga sólida, ao descer para regiões onde a temperatura é maior, eles tendem a aquecer e desvolatilizar e ser reduzidos novamente, recirculando. Os compostos contendo álcalis podem preencher as janelas do coque, diminuindo sua permeabilidade, e por serem reativos a altas temperaturas podem aumentar reatividade do coque, diminuindo sua resistência. Os álcalis também contribuem para a desintegração do sinter (LECTARD, HESS e LIN, 2004).
 - IV. Fósforo (P_2O_5): em grandes quantidades pode prejudicar a qualidade do aço e eleva os custos de produção associado ao processo desfosforação. Quase todo o fósforo que entra no alto-forno é reduzido e incorporado ao gusa (BISWAS, 1981).
- e) *Fusibilidade das cinzas*: é um conjunto de temperaturas determinadas pela sua composição e que impacta tanto no desgaste do sistema de injeção como na operação do próprio alto-forno (CARPENTER, 2006).
- f) *Poder calorífico*: direta e proporcionalmente relacionado com o *rank* do carvão, devido a maior parte do calor gerado na queima ser proveniente da estrutura carbonosa do combustível. Em relação a operação no alto-forno, quanto maior o

poder calorífico, maior é a taxa de substituição e há um aumento no calor gerado na zona de combustão (GARCÍA, CORES, *et al.*, 1998)

g) *Composição elementar:*

- I. Teor de carbono apresenta relação direta com o grau de carbonificação do carvão, chamado de *rank*, aumentando com o *rank* do carvão, afetando proporcionalmente o poder calorífico e a taxa de substituição;
- II. Teor de hidrogênio afeta diretamente na: i) concentração de hidrogênio na região inferior do reator, reduzindo a densidade do gás e a diferença de pressão entre o topo e a zona de combustão, garantindo um melhor fluxo gasoso; ii) reação de redução da wustita, que também é reduzida por H₂ em uma reação menos endotérmica e que, portanto, ocorre mais rapidamente do que pela reação de *Boudouard*, e em temperaturas mais baixas, diminuindo a temperatura adiabática de chama e reduzindo a demanda energética; iii) geração de finos de coque, que seria um ponto negativo do alto teor (CARPENTER, 2006);
- III. Enxofre total aumenta os custos de dessulfuração já que ele precisa ser controlado uma vez que elevados teores aumentam a fragilidade do aço, aumentam o volume de escória e modificam a sua basicidade.

h) *Composição petrográfica (maceral):* composição dos constituintes orgânicos de diferentes morfologias, refletâncias, tamanhos e cores, originados em momentos distintos da formação dos carvões. Como é associada à estrutura do carvão, a composição maceral pode influenciar na performance do carvão na combustão em PCI (ROGERS, MATHIESON e MASON, 2011), principalmente quando a caracterização química e física não explica o comportamento do carvão no processo de combustão. De maneira geral, as características dos três principais grupos de macerais, mesmo podendo apresentar diferenças em suas composições químicas dentro de cada grupo (SUARÉZ RUIZ, 2012), são:

- I. Vitrinita: são constituídos quimicamente por componentes aromáticos e hidroaromáticos, principalmente em carvões de baixo *rank*. Unidades poliaromáticas tendem a aumentar com o aumento do *rank*. Apresenta o maior teor de oxigênio, e a sua refletância é universalmente utilizada como o

índice do *rank*, que é o grau de carbonificação do carvão, assim como é um indicador da maturação da matéria orgânica dispersa;

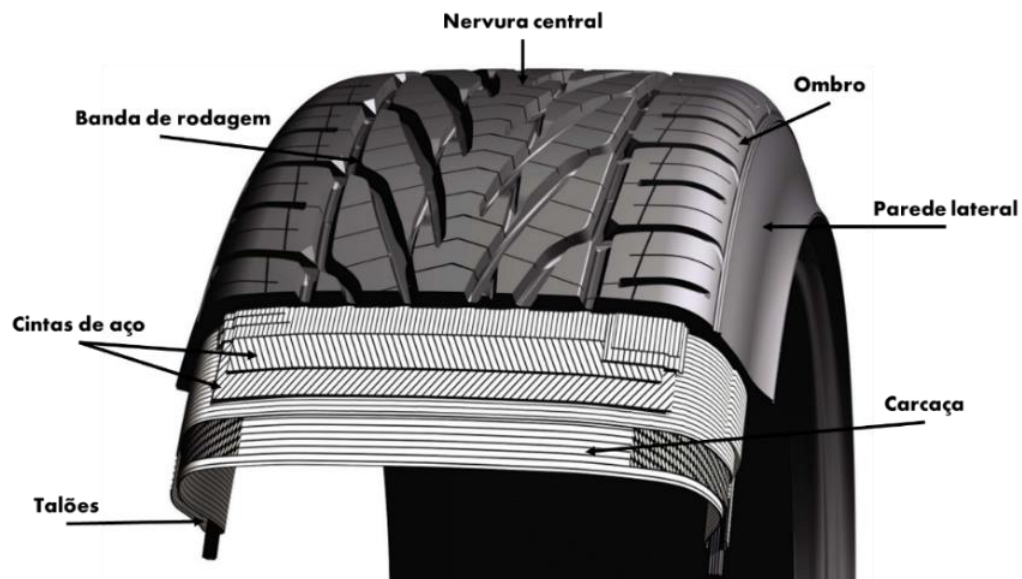
- II. Liptinita: são constituídos principalmente por compostos de natureza alifática, e apresentam a menor refletância e os maiores teores de hidrogênio. Portanto, geram o maior volume de voláteis. O aumento do *rank* do carvão tende a promover o seu desaparecimento em função das transformações térmicas ou pelo desenvolvimento de propriedades semelhantes às da vitrinita;
 - III. Inertinita: é derivado da matéria orgânica no estágio de formação da turfa, sendo um dos primeiros macerais a serem formados. São constituídos por componentes aromáticos, e são os macerais com o maior teor de carbono e o menor teor relativo de hidrogênio e oxigênio. A inertinita tende a apresentar uma refletância mais alta.
- i) *Índices físicos (HGI e FSI)*: o índice *Hardgrove Grindability Index* (HGI) indica a facilidade com que um carvão pode ser pulverizado. Os carvões que apresentam HGI's maiores são cominuídos mais facilmente, com menor dispêndio de energia, gerando maior economia para gerar partículas mais finas. Porém, quando o HGI é muito elevado, o carvão pode proporcionar a geração de muitos finos, que tendem a se aglomerar mais facilmente e gerar problemas no transporte pneumático. De forma oposta, carvões com pequenos HGI's são mais exigentes energeticamente, precisando de mais trabalho executado pelos pulverizadores, porém reduz também a geração de finos. Já o índice *Free-Swelling Index* (FSI) é uma medida do aumento do volume do carvão quando aquecido sob condições específicas. Carvões com elevados valores de FSI sofrem processo de inchamento mais fortemente, portanto este índice pode ser utilizado tanto como um indicador das características coqueificantes do carvão quando ele é queimado como combustível (RILEY, 2007) quanto para avaliar os impactos desse inchamento desse carvão na lança de injeção quando utilizado para PCI.

3.3 O PNEU INSERVÍVEL

3.3.1 Estrutura básica do pneu

O pneu é um produto industrial basicamente formado por uma carcaça que é estruturada internamente pelos talões e cintas de aço, apresentando externamente banda de rodagem, ombro e nervura central. A Figura 3.5 apresenta um esquema básico com os nomes das principais estruturas do pneu radial de automóvel de passageiros, produzido atualmente.

Figura 3.5 - Estrutura básica de um pneu radial



Fonte: Adaptado de Widmen (2015)

- **Carcaça:** parte interna resistente do pneu. Sua função é reter o ar sob pressão que suporta o peso total do veículo. Deve resistir à pressão, peso e choques. O processo de construção da carcaça é responsável por aspectos importantes de dirigibilidade, como balanceamento, geometria e simetria.
- **Cintas de aço:** no caso dos pneus radiais, eles possuem ainda as cintas que complementam a resistência, sendo dimensionadas para suportar cargas em movimento e garantir a área de contato necessária entre o pneu e o solo. Elas são constituídas de lonas de poliéster, nylon ou aço.
- **Talões:** parte interna do pneu, com função de manter o pneu fixado ao aro da roda. É constituído de arames de aço.

- *Parede lateral*: são as laterais da carcaça, constituídas da mistura de borrachas. Ela deve apresentar um alto grau de flexibilidade e alta resistência à fadiga para garantir a área de contato necessária entre o pneu e o solo;
- *Banda de rodagem*: parte mais externa do pneu que fica em contato direto com o solo. Seus desenhos possuem partes cheias chamadas de “biscoitos” e partes vazias conhecidas como “sulcos”. Também construída basicamente de mistura de borrachas, sua função é oferecer aderência, estabilidade e segurança ao veículo.
- *Ombro*: É a parte mais aberta da banda de rodagem que deve fornecer apoio para o pneu nas curvas e manobras.
- *Nervura central*: região central da banda de rodagem. Sua função é proporcionar um contato "circunferencial" do pneu com o solo.

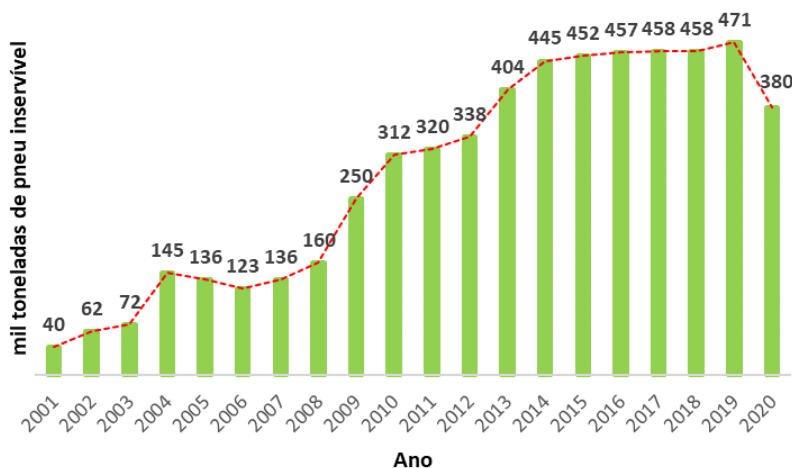
3.3.2 Definição de pneu inservível

O pneu é um bem de consumo largamente utilizado no mundo e para seu uso de qualidade são necessárias características como bom desempenho, alta resistência e confiabilidade, para poder desenvolver funções de conforto e segurança. Entretanto, após o seu consumo o pneu deixa de cumprir essas funções, e ele se torna um resíduo que é descartado junto a outros produtos e subprodutos, podendo gerar graves problemas econômicos e ambientais (RAMOS, 2005).

A última resolução ambiental da legislação brasileira a respeito do destino dos pneumáticos, CONAMA nº 416/2009, que surge junto à criação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), classifica os pneus inservíveis ou pneus pós-consumo como o pneu usado que apresenta danos irreparáveis em sua estrutura, não se prestando mais à rodagem ou à reforma. De um modo geral, os pneus inservíveis são originados de quatro veículos principais: automóveis de passageiros; caminhões e ônibus; motocicletas; e outros, como bicicletas, aviões, veículos de competição esportiva, tratores agrícolas, equipamentos de construção e de movimentação de materiais, etc. Os pneus para automóveis de passageiros geralmente representam a maioria de todos os pneus inservíveis gerados em um país (SHULMAN, 2004).

De acordo com a resolução que está em vigor atualmente no Brasil, para cada pneu novo comercializado para o mercado de reposição, deverá ser destinado adequadamente um pneu inservível (CONAMA, 2009). Desta forma, os pneus que não apresentam condições de reutilização são encaminhados a empresas de reciclagem para que sejam triturados e, posteriormente, os materiais formados e extraídos são destinados de acordo com sua utilização (DOURADO, RABELO, *et al.*, 2018). Segundo dados da RECLANIP (2021), os fabricantes nacionais de pneus destinaram de forma ambientalmente correta 471 e 380 toneladas de pneus inservíveis em 2019 e 2020, respectivamente. Na Figura 3.6 é mostrado um gráfico com os volumes destinados de pneus pela meta de logística reversa exigida pelo IBAMA nos últimos 20 anos. O número de pneus descartados é mapeado pelo número de pneus vendidos para reposição.

Figura 3.6 - Volumes de pneus destinados pela meta de logística reversa nos últimos 20 anos no Brasil



Fonte: Adaptado de RECLANIP (2021)

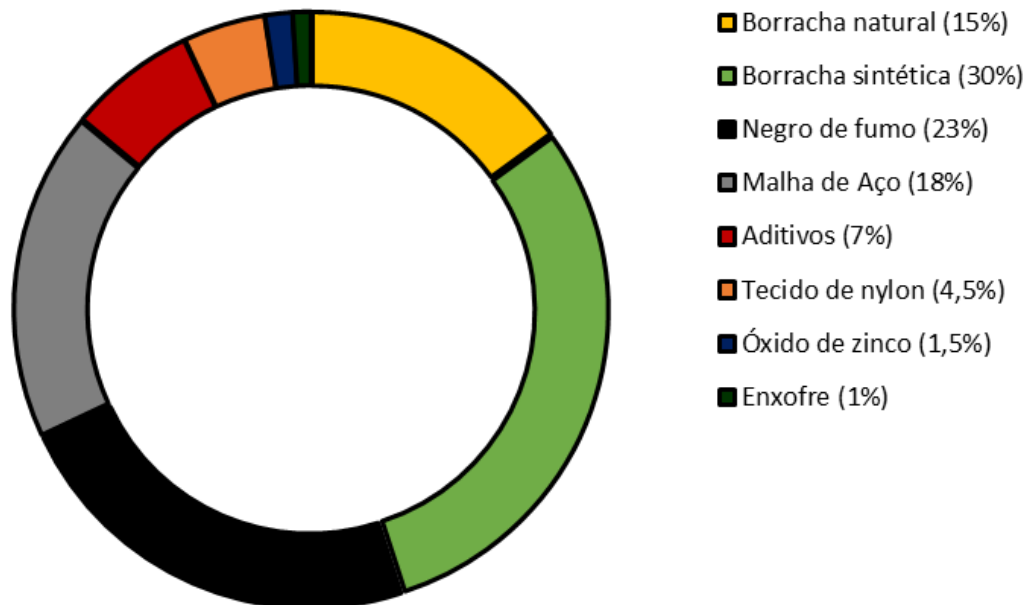
Pela figura, é possível notar que de 1999 a 2020 foram recolhidos e destinados adequadamente mais de 5,6 milhões de toneladas de pneus inservíveis, o equivalente a 1,1 bilhão de pneus de passeio. Mesmo com uma queda considerável em 2020, devido principalmente aos impactos econômicos da pandemia do Covid-19, a quantidade grande e crescente de volumes de pneus destinados indica que o Brasil ainda é um forte gerador em potencial de pneus inservíveis no mundo, o que lhe garante uma

necessidade importantíssima na utilização de novas rotas cada vez mais eficientes e ambientalmente qualificadas.

3.3.3 Principais componentes do pneu inservível

A Figura 3.7 apresenta a composição média dos principais materiais contidos em pneus radiais encontrado na literatura (ANDRIETTA, 2002); (EVANS e EVANS , 2006), na qual as principais serão brevemente discutidas abaixo.

Figura 3.7 - Principais materiais constituintes em pneus radiais



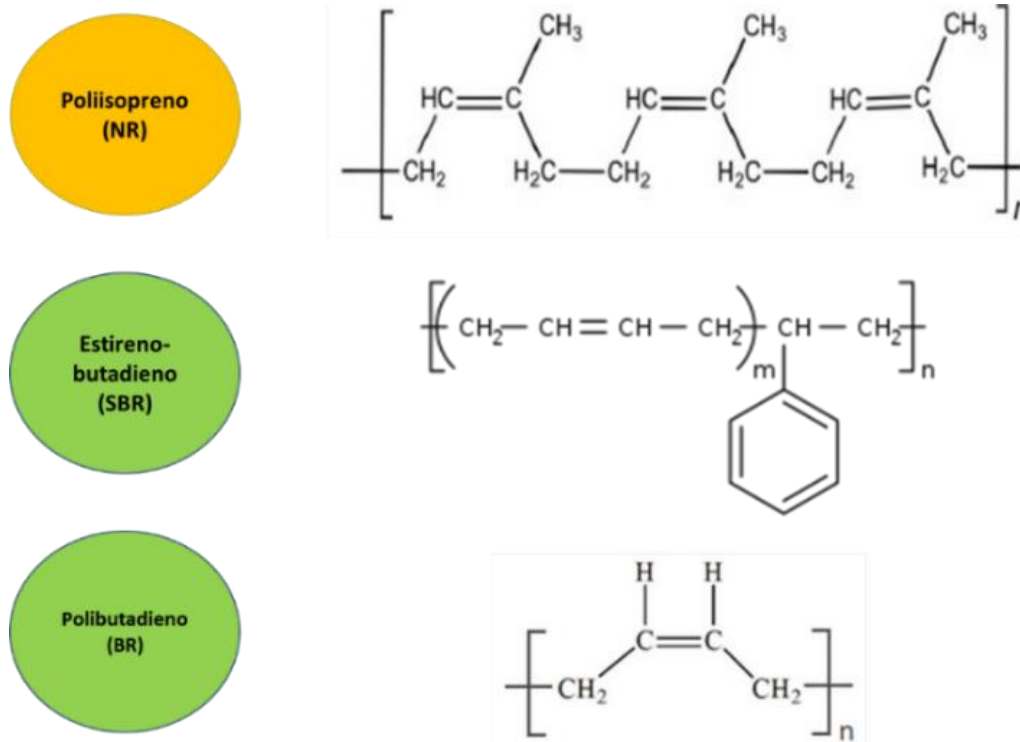
Fonte: Autor

3.3.4.1 Borracha

O material mais presente no pneu é a borracha, representando cerca de 40% do seu peso, e corresponde basicamente à estrutura polimérica do pneu. Atualmente, ela é constituída de polisopreno, também chamado de borracha natural (*natural rubber* - NR),

e a maior parte de borrachas sintéticas, que pode ser principalmente do tipo estireno-butadieno (*stirene-butadiene rubber* - SBR) e polibutadieno (*polybutadiene rubber* - BR). A Figura 3.8 apresenta as fórmulas moleculares das três borrachas.

Figura 3.8 - Estruturas moleculares das principais borrachas constituintes dos pneus



Fonte: Autor

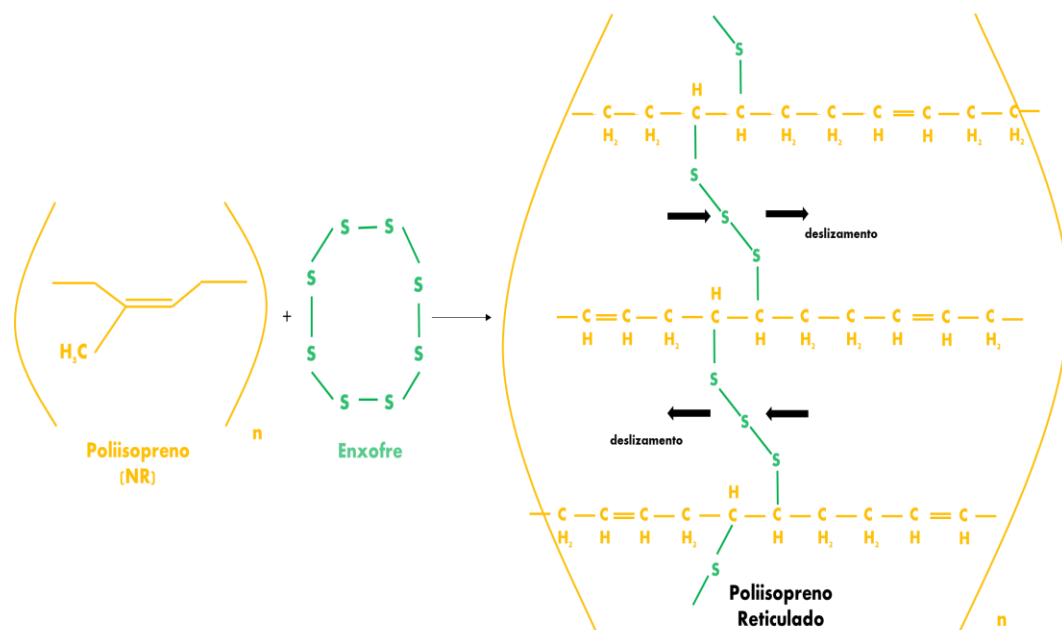
O polisopreno é a borracha natural, tipicamente extraída do látex, nome dado à seiva da árvore *Hevea Brasiliensis*. Segundo Hoffmann (1989), a borracha natural apresenta baixa resistência à tração e altas taxas de oxidação, além de ser solúvel em solventes orgânicos e apresentar baixa resistência às variações de temperatura, alterando suas características físicas de acordo com a temperatura ambiente, dificultando seu trabalho industrialmente.

Já as borrachas sintéticas, também chamadas de elastômeros, são polímeros com propriedades físicas semelhantes à borracha natural, sendo preferíveis à borracha natural por possuírem maior resistência à abrasão e à rachaduras, gerando maior capacidade de resistir a temperaturas excessivas (BARNHART, 1985) e por apresentarem um menor custo de produção, contribuindo na diminuição da dependência

do uso da borracha natural (RAMOS, 2005). A borracha sintética mais utilizada é a estireno-butadieno, que é formada pelos dois monômeros simultaneamente e em sequências aleatórias. Mesmo com a presença de anéis aromáticos, a estrutura desta borracha apresenta características bastante heterogêneas ao longo da cadeia, o que a torna também pouco resistente às variações de temperatura. A segunda borracha sintética mais utilizada é polibutadieno, que utiliza de maneira mais abrangente o isômero cis-1,4-polibutadieno, que atua como um monômero mais compacto, de menor cadeia, mas que ainda apresenta bastante composição alifática, o que afeta a sua resistência.

Devido às três principais borrachas apresentarem dificuldades de resistência estrutural em temperaturas extremas, foi estudado e desenvolvido o processo de vulcanização, que consiste em adicionar uma carga de enxofre e catalisadores à borracha crua sob aquecimento para melhorar as propriedades das borrachas. Esse processo é realizado previamente em todas as borrachas utilizadas na produção do pneu e promove a nível molecular a quebra das ligações duplas do polímero formando pontes de enxofre, que são ligações laterais entre as cadeias. A Figura 3.9 apresenta o processo de vulcanização da borracha natural e sua estrutura química final.

Figura 3.9 - Reação de vulcanização da borracha natural



Fonte: Autor

Graças ao processo de vulcanização, as pontes de enxofre formadas entre as cadeias são bastante flexíveis e permitem que essas estruturas deslizem facilmente umas sobre as outras, diminuindo o tempo de atraso da resposta à impactos mecânicos (chamado de histerese) e aumenta a flexibilidade, fazendo com que tempo de resposta para borracha esticada voltar a normal diminua (MARK, ERMAN e EIRICH, 2014). Além disso, as pontes de enxofre, por estarem mais flexíveis e com maior possibilidade de deslizamento, dificultam o rompimento da borracha quando ela é esticada, aumentando a sua resistência. Especificadamente, a borracha natural aumenta a resistência ao calor para temperaturas entre 80 e 90°C, e aumenta flexibilidade em baixas temperaturas, até -55°C, além de uma alta permeabilidade a gases (HOFFMAN, 1989).

Porém, a vulcanização promove o contato direto da borracha com enxofre, apresentando-se enquanto uma parte importante da estrutura final da borracha e que, portanto, explica o alto teor de enxofre presente na composição dos pneus inservíveis quando comparado com outros compostos rico em carbono. O enxofre também é responsável por garantir uma forte aderência aos filamentos metálicos na formação da malha, principalmente com o cobre (Cu) e o óxido de zinco (ZnO), formando um filme de interface, com papel estrutural (VIANA, 2006).

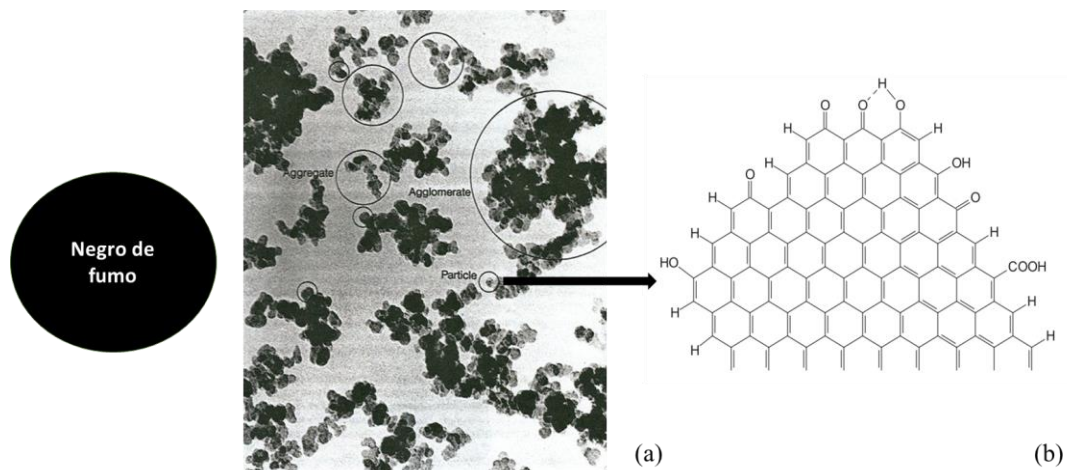
3.3.4.2 *Negro de fumo*

Além do processo de vulcanização, outro procedimento importante para aumento da resistência de tensão e de temperatura das borrachas é a adição de negro de fumo, produto sólido rico em carbono, resultado da combustão parcial e/ou decomposição térmica de hidrocarbonetos aromáticos líquidos ou gasosos, geralmente produzido em fornos com temperaturas e pressões controladas.

O constituinte fundamental do negro de fumo é uma partícula primária sob forma aproximadamente esférica, de diâmetro máximo inferior a 1 µm, constituída de cadeias cíclicas de carbonos ligadas a diversos grupos funcionais como quinonas, fenóis, ácidos carboxílicos, lactonas, entre outros (SARON e FELISBERTI, 2005); (WILLIAMS,

BESLER e TAYLOR, 1990).. A Figura 3.10 apresenta a morfologia típica do negro de fumo.

Figura 3.10 – Estrutura molecular típica do negro de fumo em nível (a) molecular e (b) atômico



Fonte: Autor

Estas partículas se encontram solidamente fundidas umas nas outras em forma de agregados coloidais de morfologia aciniforme (como cachos de uvas). Uma vez produzidos, os agregados individuais unem-se por forças intramoleculares de “van der Waals” para formar os aglomerados (AINC, 2016). Em termos químicos e físicos, o negro de fumo é semelhante aos compostos mais puros de carbono como o diamante e a grafita, apresentando um teor de carbono em torno de 83% a 99% e o restante basicamente é constituído de oxigênio e hidrogênio. O negro de fumo está bastante presente na constituição do pneu, em percentuais semelhantes tanto em pneus inservíveis de automóveis de passageiros como os de caminhões (MARTINEZ, PUY, *et al.*, 2013).

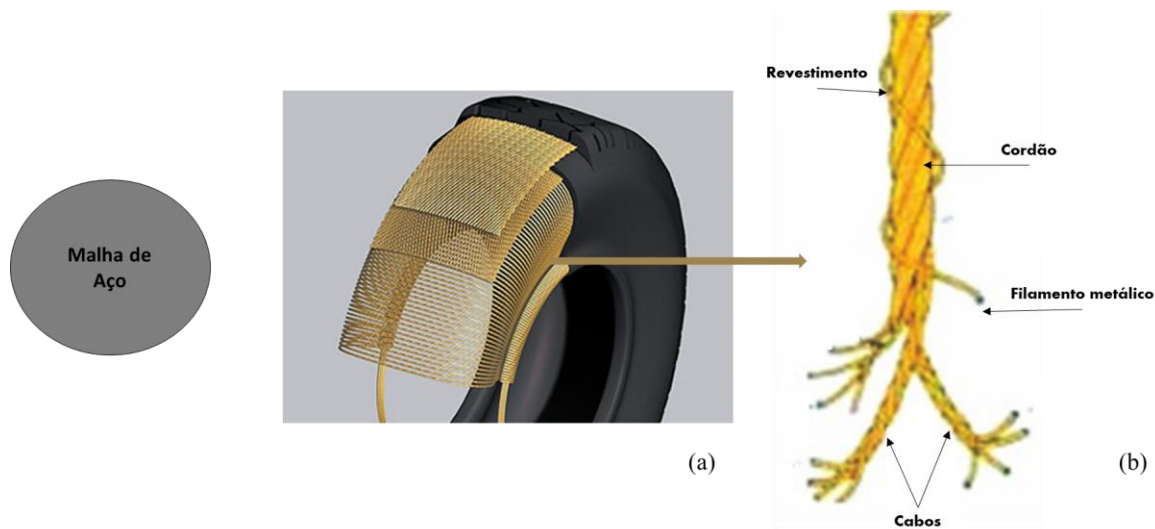
Em termos estruturais, entretanto, o negro de fumo possui uma organização molecular completamente desordenada, com os aglomerados apresentando espaços consideráveis entre eles. Segundo Fröhlich, Niedermeier e Luginsland (2005), esta estrutura coloidal, por ser formada por partículas extremamente pequenas, promove efeitos hidrodinâmicos e de oclusão (isolamento da borracha entre os aglomerados do

negro de fumo) que ajudam na absorção da borracha a partir de interações químicas entre os dois componentes que melhoram o desempenho das propriedades mecânicas do composto, aumentando a resistência à tração, a resistência ao rasgo e o módulo elástico da borracha. Entretanto, justamente pelo negro de fumo ser incorporado à borracha para aumentar a resistência mecânica dos pneus, ele pode ser considerado ainda um grande problema para a geração de pneus inservíveis, uma vez que dificulta imensamente a reciclagem dos pneus usados.

3.3.4.3 *Malhas metálica e têxtil*

Outros componentes em elevada composição no pneu atualmente é o aço e o tecido de nylon. O aço é proveniente da malha metálica presente na estrutura do pneu (carcaça, talão e cinta), seja em forma de filamento ou na forma de arames entrelaçados, chamados de *tire cords*. Ele basicamente tem o objetivo de garantir a manutenção destas partes e, principalmente, promover a resistência interna do pneu (VIANA, 2006). Já a malha têxtil é usada principalmente para recobrimento. A Figura 3.11 apresenta a estrutura da malha metálica internamente localizada no pneu, garantindo a forma e as curvas da roda, assim como uma visão mais próxima da malha do tipo de arames entrelaçados, com a identificação de alguns de seus componentes.

Figura 3.11 – Estrutura da malha de aço, do tecido de nylon e do revestimento na (a) estrutura interna do pneu e (b) sua visão aproximada



Fonte: Autor

Os cabos metálicos, também chamados de arames, são entrelaçados e revestidos por um cordão, geralmente constituído de nylon, e alguns filamentos de aço, chamados de *tire cords*, com objetivo de proteção. Os filamentos podem ser tanto constituídos aço latonado quanto de nylon, e geralmente apresentam os dois elementos na sua constituição. Os *tire cords*, são construídos a partir de filamentos de aços latonados, sendo os mais utilizados o AISI 1070 e AISI 1080, que são submetidos a um processo de difusão térmica para incrementar o aço com outros metais como o cobre (Cu) e o óxido de zinco (ZnO) para formar o revestimento, e por fim são recobertos pela borracha no pneu, para a formação da manta.

As especificações de cada pneu que irão determinar a espessura, o tipo e a quantidade dos entrelaçados e das torções da malha metálica, mas em geral há uma composição média considerável das malhas no pneu. O tamanho da carga que o pneu suporta definirá o tamanho e a robustez do *tire cord*, uma vez que quanto maior o peso da carga maior deve ser a quantidade de metal necessária para estruturar o pneu. Kaminura (2002) registrou que, no caso do Brasil, a proporção em massa do aço é próxima a 25% em pneus de caminhões, quase o dobro dos pneus de automóveis, que podem ser de 12 a 15%.

3.3.4.4 Aditivos – componentes básicos

Por fim, os aditivos, chamados de componentes básicos de pneus, também são fortemente presentes na composição, sendo utilizados dentro desenvolvimento de formulações para os compostos poliméricos. Segundo Moresco (2013), os principais aditivos utilizados são:

- *Agentes de proteção*: eliminam ou diminuem os efeitos de ozônio, calor, luz e flexão mecânica, que causam envelhecimento no pneu;
- *Auxiliares de processo*: facilitam a incorporação de ingredientes e reduz energia durante a mistura, calandragem e extrusão;
- *Óleos plastificantes e lubrificantes*: também facilitam a incorporação de ingredientes e proporcionam menor desenvolvimento de calor durante a mistura. Geralmente são óleos minerais que podem ser parafínicos, naftênicos e aromáticos;
- *Agentes de vulcanização*: promovem a formação das ligações cruzadas entre as macromoléculas das borrachas, principalmente dos elastômeros, passando do estado plástico para o elástico durante o processo. Principal utilizado é o enxofre;
- *Aceleradores*: reduzem o tempo de vulcanização, aumentando a taxa de vulcanização e melhorando as propriedades físicas. São aminas, guanidinas, sulfenamidas, tiazóis, tiurãs e ditiocarbamatos;
- *Ativadores*: acentuam a ação dos aceleradores, aumentando a velocidade do processo de vulcanização. São constituídos de um conjunto composto por um óxido metálico, sendo o mais utilizado o óxido de zinco (ZnO), e um ácido graxo, sendo o mais utilizado ácido esteárico.

3.3.4 Composição química do pneu inservível

A Tabela 3.1 mostra o intervalo de composição e a composição química média de borrachas de pneus inservíveis encontrada na literatura, em trabalhos que utilizaram apenas o conteúdo polimérico do pneu, sem a utilização da malha metálica

(FERNÁNDEZ, BARRIOCANAL e DÍAZ-FAES, 2015); (SINGH, NIMMO, *et al.*, 2010); (AYLON, FERNÁNDEZ-COLINO, *et al.*, 2008); (LARSEN, HANSEN, *et al.*, 2007); (GIERÉ, SMITH e BLACKFORD, 2006).

Tabela 3.1 – Composição elementar típica do conteúdo polimérico de pneus inservíveis

Elemento	C	H	N	O	S	Total
Intervalo de composição, %	81,7 - 87,6	6,5 - 7,7	0,3 - 0,6	2,5 - 9,3	0,9 - 2,0	-
Composição média, %	84,4	7,3	0,4	6,3	1,6	100,0

Fonte: Autor

A composição de carbono e hidrogênio, é bem elevada devido à natureza polimérica do pneu, e o processo de vulcanização pela qual os polímeros são submetidos justifica o elevado teor de enxofre no pneu. Estes elementos são originados dos polímeros que constituem as borrachas (Figura 3.8) e dos grupos funcionais do negro de fumo (Figura 3.10), sendo os seus teores elevados devido às altas composições destes constituintes. O baixo teor de nitrogênio e a alta variação do teor de oxigênio são oriundos de alguns grupos funcionais encontrados no negro de fumo (WILLIAMS, BESLER e TAYLOR, 1990).

Porém a maioria dos pneus inservíveis não são constituídos apenas de borrachas e negro de fumo. Durante a fabricação de um pneu, o negro de fumo é misturado com as borrachas, a mistura é espalmada em um molde e é vulcanizada, adicionando enxofre e aditivos. Nos casos de pneus radiais, a mistura de borrachas é espalmada pelo fio metálico embutido, formando a malha de aço entrelaçada nas camadas superiores, e uma manta de tecido de nylon reforça a carcaça (ANDRIETTA, 2002). Todos estes materiais introduzem os elementos químicos da composição total de um pneu típico, afetando diretamente na composição deste pneu após sua utilização

A Tabela 3.2 apresenta a composição média de um pneu inservível quando também se considera a malha metálica, malha têxtil e aditivos.

Tabela 3.2 - Composição média típica de pneu inservível, considerando malha metálica, têxtil e aditivos

Elemento	C	H	Fe	Zn	S	O	N
Composição, %	70,0	7,0	15,0	1,2	1,3	5,0	0,5

Fonte: Andrietta (2002)

Percebe-se a alteração significativa do percentual quando comparado com a composição apenas do conteúdo polimérico do pneu. O ferro constitui em um elemento bastante presente, uma vez que está contido na estrutura metálica que dá suporte ao pneu (Figura 3.11). O enxofre e o zinco são originados da composição da borracha devido ao processo de vulcanização e adição de aditivos. O oxigênio e o nitrogênio também são oriundos da adição de aditivos e plastificantes.

A Tabela 3.3 apresenta a análise imediata de pneus inservíveis de origem e características distintas de alguns trabalhos encontrados na revisão mais recente de Martinez *et al.* (2013).

Tabela 3.3 – Análise imediata de pneus inservíveis com origens e características distintas

Trabalho	Origem e características do pneu	Cz, %	MV, %	C fixo, %	U, %
Williams <i>et al.</i> , 1990	Pneu automotivo triturado de tipos leves e pesados, incluindo a malha metálica	2,40	66,50	30,30	0,80
Cunliffe <i>et al.</i> , 1998	Pneu de carro triturado com cabos de aço e tecido	7,10	62,20	29,40	1,30
Dai <i>et al.</i> , 2001	Pneu automotivo triturado	3,30	68,70	27,20	0,80
González <i>et al.</i> , 2001	Pneu automotivo triturado, incluindo malha metálica	8,00	61,90	29,50	0,70
Li <i>et al.</i> , 2004	Pneu sem origem especificada, sem malha metálica	4,35	62,24	32,28	1,14
Díez <i>et al.</i> , 2004	Pneu de carro triturado, sem malha metálica	7,10	61,90	29,90	1,10
Murillo <i>et al.</i> , 2006	Pneu automotivo pulverizado	3,83	64,09	31,14	0,94
Zhang <i>et al.</i> , 2008	Pneu de carro granulado	4,16	64,97	39,08	0,75
Islam <i>et al.</i> , 2008	Pneu de motocicleta triturado, sem a malha metálica mas com tecido	20,10	57,50	20,85	1,53
Aylon <i>et al.</i> , 2010	Mistura de pedaços triturados de pneus de caminhões, tratores e carros.	6,64	62,58	30,07	0,71
Kar <i>et al.</i> , 2011	Pneu de carro triturado	19,10	59,69	19,45	1,52
Média	-	7,83	62,93	29,02	1,03

Cz = Teor de cinzas; MV = Teor de material volátil; C_{fixo} = Teor de carbono fixo; U = Teor de umidade

Fonte: Autor

O teor de cinzas dos pneus inservíveis está associado à existência da malha metálica e tecidos não devidamente separados. O teor de matéria volátil é associado principalmente à estrutura polimérica mais leve do pneu, que é bastante elevada (57-66%), devido à alta concentração de borrachas e mistura de borrachas no pneu inservível. Já o carbono fixo corresponde à fração orgânica mais resistente do pneu, quase totalmente associado à presença do negro de fumo, sendo consideravelmente mais baixo que a do teor de voláteis tanto devido à maior concentração de borrachas quanto ao fato de que na estrutura de negro de fumo também há uma fração orgânica que desvolatiliza durante o aquecimento. Os pneus inservíveis apresentam baixa umidade devido ao fato de os pneus originais já apresentarem baixos teores de umidade na sua fabricação.

A tabela também demonstra uma variação considerável entre os constituintes da análise imediata dos pneus inservíveis, principalmente para o teor de cinzas dos pneus (2-20%). A primeira justificativa para a alta variabilidade das composições dos pneus está associada à natureza tecnológica do pneu inservível, que é o próprio pneu original. Uma vez que o pneu inservível é um resíduo originado de pneus produzidos com diversas especificações e distintas composições, a composição dos pneus inservíveis dependem fundamentalmente de três fatores relacionados à produção do pneu original:

1. *Empresa e método de produção*: por mais que haja uma metodologia universal para a produção de pneus, cada empresa possui preferências e estratégias próprias para algumas etapas de produção como a escolha das borrachas utilizadas na etapa da mistura (NR, SBR, BR, etc.), os tipos de cortes usados na etapa de processamento, a escolha dos tecidos (nylon, rayon e/ou poliéster) e as condições de temperatura e de pressão do processo de vulcanização.
2. *Função do pneu (tipo de veículo atendido)*: segundo U.S. Manufacturers Association (2020), pneus de veículo de passageiros (automóveis e ônibus) e caminhões leves apresentam misturas de borrachas com predominância maior da borracha natural do que das borrachas sintéticas, e o oposto ocorre na produção de pneus de caminhão e outros transportes de carga. Além disso, na estrutura de pneus de caminhões não há presença de tecidos (WILLIAMS, 2013), sendo todo

o suporte do peso sustentado pela própria malha metálica, justificando uma maior composição de aço em sua estrutura, podendo ser quase o dobro dos pneus de automóveis (KAMIMURA, 2002).

3. *Tipo de pneu*: por convenção, os pneus diagonais, também chamados de convencionais, apresentam uma carcaça formada por várias camadas de lonas sobrepostas, constituídas de material têxtil como nylon e algodão. Por esse motivo, apresentam uma composição mais rica em tecidos do que os pneus radiais, onde os fios ficam perpendiculares e não causam a sobreposição entre si (AUTO-START, 2013).

A segunda justificativa está associada à natureza de destino dos pneus inservíveis e à sua preparação, ou seja, ao tipo de rota pela qual o pneu usado atravessou antes de ser utilizado no estudo e às etapas de modificação de sua estrutura durante a rota realizada pela empresa de reciclagem. Os principais fatores envolvidos nesta justificativa são dois:

1. *Corte e pulverização*: o processo de corte dos pneus inservíveis influencia sua composição química, uma vez que as regiões dos pneus apresentam composição heterogênea ao longo de sua estrutura. Em estudo de Fernández *et al* (2015), as partículas originadas das fibras dos pneus e das suas coberturas apresentaram diferenças significativas em sua análise imediata, que por sua vez são distintas dos teores médios típicos de pneus inseríveis inteiros e sem distinção das regiões (MARTINEZ, PUY, *et al.*, 2013). O mesmo foi identificado para análise elementar considerando as regiões do flanke e das bandas de rodagem de pneus (DOURADO, RABELO, *et al.*, 2018). Assim como o tipo do processo de corte, acredita-se que, para caso da produção de pneu pulverizado, a intensidade da pulverização também afete a composição química, uma vez que as diferentes faixas de tamanho das partículas possam apresentar uma distribuição variada devido às diferentes durezas dos componentes do pneu, principalmente entre as borrachas, que apresentam maior resistência à pulverização e tendem a compreender às porções de maior tamanho, e à malha metálica, que são mais maleáveis e facilmente pulverizadas, tendendo a compreender as faixas menores. Assim, a composição é consideravelmente diferente dos pneus cortados em

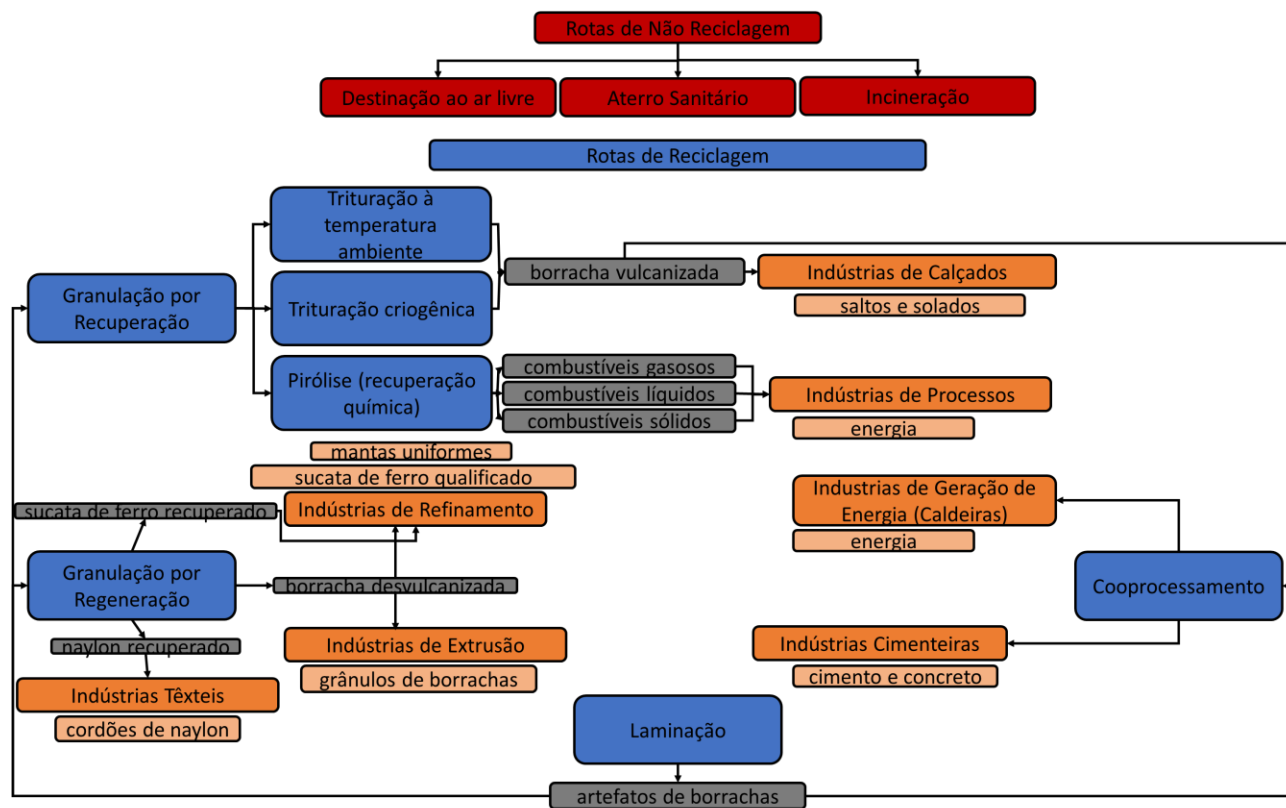
tamanhos significativamente maiores, apresentando principalmente um teor de cinzas consideravelmente mais baixo (LARSEN, SHULTZ, *et al.*, 2006).

2. *Separação do conteúdo de origem inorgânica*: nas rotas em que há separação magnética para retirada de grande parte da malha metálica presente do pneu, que consiste fundamentalmente na parte inorgânica do pneu inserível, a composição química do resíduo é afetada diretamente, aumentando o teor de cinzas, e conseqüentemente reduzindo o teor de carbono fixo. Da mesma forma, mesmo que de forma mais reduzida, as etapas de retirada do material têxtil também influenciam na composição destas duas propriedades da matéria-prima (ISLAM, HANIU e BEG, 2008); (FERNÁNDEZ, BARRIOCANAL e DÍAZ-FAES, 2015).

3.3.5 Ciclo de vida: Rotas não siderúrgicas para a utilização de pneus inservíveis

Dentro do cenário brasileiro atual de aproveitamento do pneu inservível, este resíduo é utilizado em diversos percursos de destinação, chamados de rotas, que podem interligar-se ou não, a depender do tipo de resultado ou de produto final que se deseja obter ao inserir o pneu dentro de um processo, que por sua vez pode ou não envolver a reciclagem do material (ANDRIETTA, 2002). O fluxograma apresentado pela Figura 3.12 evidencia as principais rotas utilizadas no Brasil atualmente.

Figura 3.12 - Fluxograma das principais rotas de utilização de pneus inservíveis no cenário brasileiro



Fonte: Autor

3.3.6.1 Rotas de não reciclagem

No cenário em que não há a realização da entrega e coleta dos pneus inservíveis para destinações adequadas, as rotas geralmente utilizadas são extremamente agressivas e problemáticas para o meio ambiente.

A rota de não reciclagem mais utilizada no Brasil e no mundo é a destinação ao ar livre, sendo o caminho mais simples mas o que gera os impactos ambientais mais graves, como a proliferação de insetos nocivos e transmissores de doenças (como a dengue e a febre amarela) devido a capacidade dos pneus reterem água; o grande risco de incêndios de alta duração, devido à alta inflamabilidade dos pneus, que geralmente contém o equivalente a 10 litros de óleo combustível; a poluição da atmosfera, do solo e do lençol freático a partir da liberação de metais pesados como chumbo, cádmio e zinco

que atuam como substâncias tóxicas em grandes quantidades e que se biodegradam muito lentamente, com prazos próximos de 600 anos (CAPTE-ME, 2017).

O descarte dos pneus em aterros sanitários é a segunda rota mais realizada no Brasil. Os pneus atualmente são triturados e dispostos em camadas misturadas com outros resíduos, para reduzir o espaço ocupado embaixo da terra e dificultar a acumulação de gases da decomposição do material orgânico, principalmente o metano (CH₄), como ocorre em casos de pneus enterrados inteiramente. Entretanto, a solução é paliativa, uma vez que a quantidade de gases tóxicos liberados ainda é bastante elevada e o solo é atacado igualmente devido ao alto prazo de degradação. Assim, vários países começaram a adotar medidas para que se dê destinação mais adequada aos pneus descartados. Diretriz já adotada pela Comunidade Europeia, em 1999, estabeleceu que, a partir de 2003, os aterros não poderiam receber pneus inteiros e, a partir de 2006, nem mesmo os pneus triturados deveriam ser destinados. Seguindo a diretriz, o Brasil criou o projeto de lei nº 6.136/2005, que proíbe a destinação final inadequada de pneus, inclusive a disposição em aterros sanitários, mar, rios, lagos ou riachos, terrenos baldios ou alagadiços, bem como a queima a céu aberto. (CÂMARA LEGISLATIVA, 2005). Porém, a presença de pneus inservíveis em aterros sanitários ainda é uma realidade no país, principalmente em aterros clandestinos (MOTTA, 2008).

A terceira rota mais utilizada no Brasil é a incineração, a pura e simples queima do pneu ao ar livre ou como combustível em fornos, sendo os principais os de produção de cimento e cerâmicos. O pneu inservível é carregado nos fornos e queimados em altas temperaturas e em contato com oxigênio para a geração de energia e fornecimento de carbono e elementos metálicos, resultando na liberação de gases de pirólise e de combustão, tanto completa quanto incompleta. Nesta rota, não há qualquer tratamento dos gases da queima. Portanto, além de emitir altas quantidades de gases tóxicos ao meio ambiente, a energia dos gases gerados é muito pouco aproveitada.

3.3.6.2 *Rotas de reciclagem*

Analisando agora o cenário que está em desenvolvimento no Brasil, em que há a realização e coleta dos pneus inservíveis para destinações consideradas ambientalmente adequadas, a partir do estabelecimento das metas de destinação

nacional organizado pela Resolução CONAMA nº419/09, que é controlada e fiscalizada pelo Instituto Brasileiro do Meio-Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA), é trazido aqui resumidamente as principais rotas de reciclagem utilizadas no Brasil.

A Tabela 3.4 apresenta o total de pneus destinados para cumprimento da meta de destinação nacional, por toneladas, em cada rota de destinação para o período de janeiro a dezembro de 2019 segundo relatório de controle realizado pelo IBAMA, inserido no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras e/ou Utilizadoras de Recursos Ambientais (CTF/APP), preenchido pelos fabricantes e importadores de pneus novos, bem como pelas empresas destinadoras de pneumáticos inservíveis.

Tabela 3.4 - Volumes de pneus inservíveis destinados para cada rota no Brasil (jan-dez de 2019)

Rota tecnológica	Destinação (t)	Percentual
Coprocessamento	366.188,58	62,50%
Granulação	110.878,32	18,94%
Laminação	12.535,83	2,14%
Pirólise	95.788,35	16,36%
Total	585.391,08	99,94%

Fonte: Adaptado de Ministério do Meio Ambiente e IBAMA (2020)

A rota de reciclagem mais usada para destinar os pneus inservíveis é a de coprocessamento, que é basicamente a destinação do pneu inservível integral ou parcialmente para geração de energia tanto em caldeiras quanto fornos de produção de cimento e cerâmicos, em que é utilizado para processos de consumo de escória e resíduos na fabricação de produtos que requerem altas temperaturas na sua fabricação. Porém, diferente da rota de incineração, no coprocessamento a queima é feita sobre condições mais controladas. No Brasil, os pneus inservíveis estão sendo utilizados desde 2003 como combustível de caldeiras, com um consumo médio de 150 mil pneus usados por mês (LARGARINHO e TENÓRIO, 2008). A justificativa da preferência desta rota é o alto poder calorífico dos pneus que é aproveitado como combustível dentro destes equipamentos. Porém, ainda é considerada uma rota que não ameniza os problemas de emissões e que não aproveita a energia gerada, uma vez que não tem tratamento dos

gases de queima. A literatura a respeito dessa rota é bastante extensa comparada a outras rotas de utilização de pneus inservíveis, e melhores informações podem ser obtidas em Tillman *et al.* (2004).

A rota de granulação é a segunda maior rota de reciclagem do país, sendo definida como o processo industrial de fabricação de borracha moída, em diferentes granulometrias, com separação e aproveitamento do aço que tem no pneu. A granulação pode ser realizada a partir da regeneração ou da recuperação do pneu. Na granulação por regeneração os pneus são granulados a partir de várias etapas de separação prévia, de natureza alcalina, ácida, mecânica e de contato com vapor superaquecido, onde passam por modificações que os tornam mais plásticos e aptos a receber nova vulcanização, mas não têm as mesmas propriedades da borracha crua sendo, geralmente, misturado a ela para a fabricação de artefatos de borracha. Segundo Andrietta (2002), no processo de granulação por regeneração a borracha dos pneus é primeiramente separada dos outros componentes. Depois de separado da borracha, o arame e a malha de aço são recuperados como sucata de ferro qualificada, o tecido de nylon é recuperado e utilizado como reforço em embalagens de papelão. As borrachas são cortadas em lascas e purificadas por um sistema de peneiras. As lascas são moídas e depois submetidas à digestão em vapor d'água e produtos químicos, como álcalis e óleos minerais, para desvulcanizá-las. O produto obtido pode ser então refinado em moinhos até a obtenção de uma manta uniforme ou extrudado para a obtenção de grânulos de borracha. As borrachas extraídas possuem diversos fins, que podem incluir outras rotas de reciclagem, como coprocessamento, com geração de energia em caldeiras e produção de cimento, quanto no próprio processo de laminação para produção de artefatos de borracha, desde que haja nova vulcanização. Elas também podem ser usadas diretamente na fabricação de produtos a partir das mantas uniformes, como tapetes de automóveis, quadras poliesportivas, pisos industriais e mantas asfálticas.

Já a granulação por recuperação consiste na simples trituração dos pneus e moagem dos resíduos, reduzidos a pó fino. A borracha contida nos resíduos, na forma vulcanizada, não sofre modificação e não é separada dos demais compostos. Andrietta (2002) também afirma que a borracha recuperada, sob certos aspectos, tem

propriedades semelhantes à da borracha vulcanizada, porém, como não vulcaniza novamente, não pode ser utilizada como substituto da borracha crua na produção de artefatos. Entretanto, devido a seu custo reduzido e baixo peso específico, pode ser empregado como elemento de carga na produção de saltos e solados de calçados, mangueiras, tapetes para automóveis, etc. A borracha recuperada também é usada para preparar o pneu inservível utilizada na rota de coprocessamento em indústrias cimenteiras e geração de energia em caldeiras. Basicamente, há três processos para a granulação por recuperação dos pneus: trituração à temperatura ambiente; recuperação criogênica; e pirólise, chamada de recuperação química e é tratada aqui como uma rota a parte devido ao volume destacável de pneus inservíveis direcionados pra essa rota no Brasil (Tabela 3.4), e às suas especificidades técnicas a respeito do comportamento do pneu inservível que serão abordadas ao final deste tópico.

Figura 3.13 – Processo típico de granulação por recuperação de pneus inservíveis



Fonte: ABTLP (2017)

O primeiro processo de granulação por recuperação é a trituração à temperatura ambiente, também chamada de moagem simples, onde é realizada triturando o pneu inteiramente em moinhas industriais de alta capacidade, sendo seguida de peneiramento e separação magnética para a borracha, o aço e o nylon. No segundo, chamado de processo criogênico, os resíduos são tratados numa câmara à temperatura abaixo de zero para congelamento da borracha e conseqüentemente melhora da sua capacidade

de ser triturada. Após ser congelados, os pneus passam por um novo processo de moagem, alcançando maior redução do tamanho do pneu. Ambos os processos são considerados "limpos", sem emissão de óxidos de enxofre ou de azoto (ANDRIETTA, 2002).

A laminação é o destino de pneus inservíveis para processo de fabricação de artefatos de borracha em dimensões especificadas a partir de etapas de corte de diversos tipos e orientações. É a terceira rota mais utilizada pela indústria de reciclagem brasileira, apresentando uma importância econômica considerável. Ela também pode ser uma etapa prévia para a rota de granulação e coprocessamento, quando necessário que as borrachas dos pneus sejam previamente ajustadas em dimensões pré-determinadas (LARGARINHO e TENÓRIO, 2008).

Por fim, a última rota amplamente utilizada no Brasil é a rota de pirólise, chamada de recuperação química, que também é considerada um tipo de processo de granulação por recuperação da borracha, mas que consiste na decomposição térmica da borracha conduzido na ausência de oxigênio ou em condições em que a concentração de oxigênio é suficientemente baixa para não causar combustão, com a geração de combustíveis gasosos (gases de pirólise), líquidos (óleos pirolíticos), e sólidos (*char* de negro de fumo), além de resíduos metálicos caso houver. Mesmo sendo a segunda rota menos utilizada no Brasil, a pirólise é a única delas que permite a separação do negro de fumo dos pneus da matéria volátil liberada (compostos condensáveis e não condensáveis), apresentando potencial de recuperação de energia renovável dada a proporção significativa de borracha natural presente no pneu (MARTINEZ, PUY, *et al.*, 2013).

Figura 3.14 - Planta típica de pirólise de pneus inservíveis



Fonte: Faustino e Leite (2014)

Esta rota pode ser considerada a principal fonte de estudos a respeito de processos de aquecimento de pneus inservíveis, com uma extensa literatura. Segundo Williams (2013), as condições de operação de pirólise, como o tipo de reator utilizado, temperatura de pirólise e taxa de aquecimento, são os principais fatores que determinam o processo de pirólise. A pirólise pode ser realizada a partir de diferentes tipos de reatores, sendo os principais os reatores de leito fixo (AYDIN e ÍLKILIÇ, 2012), reatores rotativos (DIEZ, SANCHEZ, *et al.*, 2005); (AYLON, FERNÁNDEZ-COLINO, *et al.*, 2008) e os reatores de leito fluidizados (KAMINSKY, MENNERICH e ZHANG, 2009). Portanto, o rendimento dos produtos gerados e suas composições são dependentes do tipo de equipamento na qual a pirólise é realizada (MARTINEZ, PUY, *et al.*, 2013). As temperaturas de pirólise geralmente trabalhadas são próximas à 500 °C (JUMA, KOREŇOVÁ, *et al.*, 2006) (MARTINEZ, PUY, *et al.*, 2013) (WILLIAMS, 2013), justificada por ser a temperatura mais próxima da degradação da borracha de maior temperatura de degradação, geralmente a estireno-butadieno (WILLIAMS e BESLER, 1995).

3.4 PIRÓLISE E COMBUSTÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS PULVERIZADOS

3.4.1 Testes em termobalança termogravimétrica (TGA/DTG)

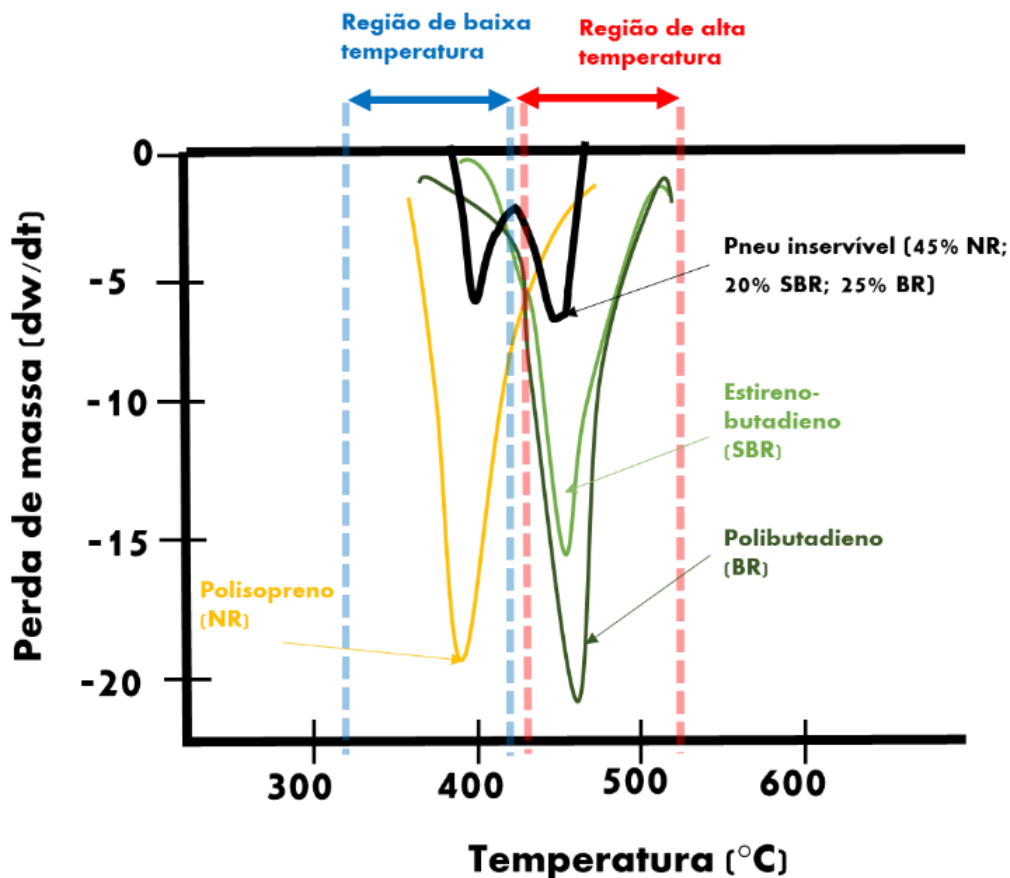
As principais características da pirólise e combustibilidade de pneus inservíveis foram inicialmente estudadas através de análises de termogravimetria (TGA) assim como análises diferenciais de termogravimetria (DTG). A termogravimetria é uma técnica geralmente utilizada para avaliar a reatividade de combustíveis sólidos, permitindo estudar a influência de parâmetros que afetam a reatividade, como tamanho de partícula, percentual em mistura, massa de amostra, taxa de aquecimento, entre outros. Também é possível determinar as temperaturas em que se inicia a combustão ou reações de decomposição da amostra.

3.4.2 Comportamento de pirólise do pneu inservível

Para comportamento em condições de pirólise, em atmosferas não reativas, as termobalanças foram efetivas em determinar a cinética e os mecanismos de reação para o padrão de decomposição (KIM, PARK e CHUN, 1995); (SENNECA, SALATINO e CHIRONE, 1999), identificar e quantificar os polímeros de borracha no pneu (YANG, KALIAGUINE e ROY, 1993) e para caracterizar o rendimento fracionado de óleo, gás, e resíduo sólido (*char*), assim como suas composições (KYARI, CUNLIFFE e WILLIAMS, 2005); (UCAR, KARAGOZ, *et al.*, 2005); (RODRIGUES, LARESGOITI, *et al.*, 2001).

Williams e Besler (1995) estudaram a composição de borrachas do pneu como um fator que pode influenciar o seu comportamento durante a pirólise e a composição dos produtos formados na pirólise, devido principalmente às diferentes temperaturas de degradação térmica das borrachas constituintes. Geralmente o comportamento de pirólise do pneu apresenta dois estágios de degradação, e deve-se principalmente às diferenças do comportamento individual das borrachas que o constituem, como pode ser observado na Figura 3.15, que apresenta as áreas de perda de massa geralmente encontradas na pirólise de pneus e nas suas respectivas borrachas puras.

Figura 3.15 - Áreas típicas de perda de massa das borrachas constituintes do pneu durante a pirólise em ensaios de TGA



Fonte: Adaptado de Williams e Besler (1995).

Há duas áreas distintas de perda de massa: a de baixa temperatura (320 a 420 $^{\circ}\text{C}$) e a de alta temperatura (420 a 520 $^{\circ}\text{C}$). A borracha polisopreno (NR), que é a borracha natural, apresenta um pico de degradação na região de temperaturas mais baixas, por apresentar estrutura mais alifática e menor peso molecular, confirmando a mais fácil degradação desta borracha; a estireno-butadieno (SBR) e a polibutadieno (BR) se decompõem na região de temperaturas mais altas, devido a estrutura mais aromática e maior peso molecular da SBR e à estrutura mais compacta e maior interação intermolecular da BR (WILLIAMS e BESLER, 1995). O pneu inservível, constituído da mistura dessas borrachas, apresenta dois picos de degradação, que são associados aos picos de degradação das borrachas individuais. Os principais produtos de degradação da borracha natural são o xileno e o dímero de isopreno, e para borracha de estireno-

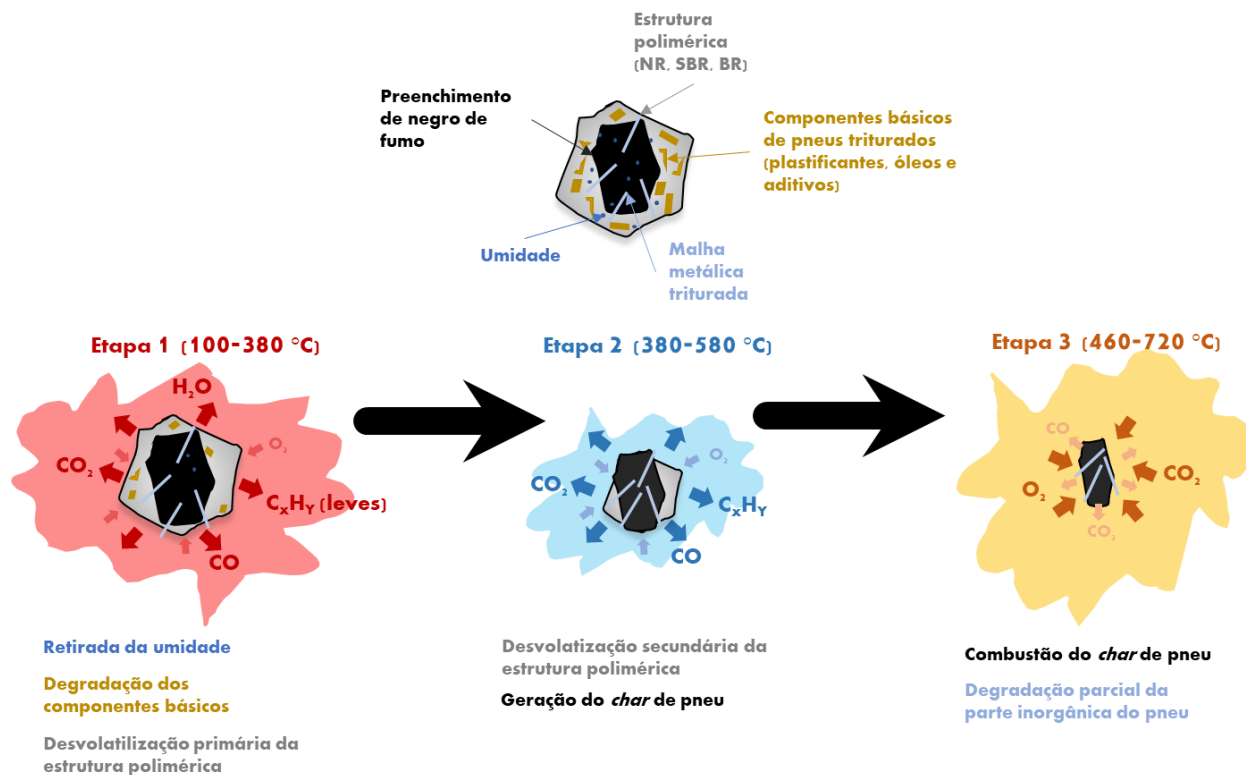
butadieno os principais produtos são etilbenzeno, estireno e cumeno (SEIDELT, MÜLLER-HAGEDORN e BOCKHORN, 2006).

3.4.3 Comportamento de combustão do pneu inservível

Durante o início da combustão, o pneu inservível sofre importantes etapas de aquecimento e desvolatilização muito semelhantes ao que acontece durante o processo de pirólise de pneus inservíveis (CONESA, FONT, *et al.*, 1998), ocorrendo em dois momentos distintos e são chamadas de desvolatilização primária e secundária.

Em relação ao comportamento em condições de combustão, as termobalanças demonstraram-se efetivas na identificação e caracterização cinética das principais fases constituintes da combustão de pneus inservíveis com tamanhos considerados grandes, como pedaços de pneus de 7,5 e 22 mm de diâmetro (LARSEN, SHULTZ, *et al.*, 2006), revelando que partículas grandes apresentam comportamento não isotérmico ao longo da sua estrutura, sendo mais complexa a identificação e caracterização das etapas do resíduo. Em contrapartida, Atal e Levandis (1995) e Larsen *et al.* (2007) avaliaram pneus inservíveis de tamanho de partícula menores que 1 mm, onde as partículas são consideradas isotérmicas e a análise do comportamento passa a ser mais simples. Estes estudos foram realizados queimando pneus inservíveis pulverizados tanto em reatores de queda livre (*Drop Tube Furnace* – DTF), quanto em termobalanças. Os últimos equipamentos também demonstraram-se úteis para a identificação dos principais componentes dos pneus inservíveis e dos seus comportamentos particulares em combustão, tanto em condições brutas de recebimento, analisando quase todos os componentes originais do pneu (LEUNG e WANG, 1998), quanto em condições de mais intensa preparação, com a separação quase exclusiva de borrachas (CONESA, FONT, *et al.*, 1998) ou misturas de borrachas (RAMESAN, 2004); A Figura 3.16 apresenta a esquematização do processo de combustão do pneu inservível.

Figura 3.16 – Principais etapas do processo de combustão de uma partícula de pneu inservível



Fonte: Autor

A partir da Figura 3.16, pode-se considerar que a combustão de pneus inservíveis apresenta três principais etapas em um sistema de aquecimento, sendo cada uma consistindo em um fenômeno ou uma sequência de fenômenos que ocorrem conforme a temperatura aumenta:

- Etapa 1 (100 – 380 °C):
 - a. Perda de umidade;
 - b. Degradação dos componentes básicos;
 - c. Desvolatilização primária da estrutura polimérica do pneu (borracha);
- Etapa 2 (380 – 580 °C):
 - a. Desvolatilização secundária da estrutura polimérica do pneu (borracha);
 - b. Geração do *char* do pneu (negro de fumo);
- Etapa 3 (460 – 720 °C):
 - a. Combustão do *char* do pneu;

b. Degradação parcial da fração inorgânica do pneu.

3.4.2.1 *Etapa 1: Perda de umidade, degradação dos componentes básicos e desvolatilização primária da estrutura polimérica do pneu*

A primeira etapa da combustão de pneus inservíveis corresponde à perda de umidade, em temperaturas inferiores a 150°C (LEUNG e WANG, 1998). Como visto, os pneus inservíveis apresentam baixos teores de umidade, então a evaporação geralmente é pequena e a curva correspondente à perda de peso ou é suavizada ou está acoplada à degradação de outros componentes (CONESA, FONT, *et al.*, 1998).

Além da umidade, os pneus inservíveis também são constituídos de componentes básicos como óleos, plastificantes e aditivos, que estão associados à estrutura polimérica e são dependentes de características específicas do pneu de origem (como marca, tamanho, tipo, etc), sendo todas elas constituídas de estruturas majoritariamente leves e alifáticas que são degradadas em baixas temperaturas, quando o pneu inservível entra em ignição. Elas constituem em uma fração orgânica associadas à estrutura polimérica que são liberadas logo após ou até mesmo simultaneamente à perda de umidade, em suas respectivas temperaturas de degradação, em um intervalo entre 150 e 350°C. Este intervalo de liberação dos componentes básicos é considerado válido tanto para combustão de pneus inservíveis sem e com separação prévia das borrachas (LEUNG e WANG, 1998) (CONESA, FONT, *et al.*, 1998), respectivamente, quanto para pirólises de misturas de borrachas extraídas de pneus inservíveis, como borracha natural (NR), borracha de polibutadieno (BR) e borracha estireno-butadieno (SBR) (YANG, KALIAGUINE e ROY, 1993).

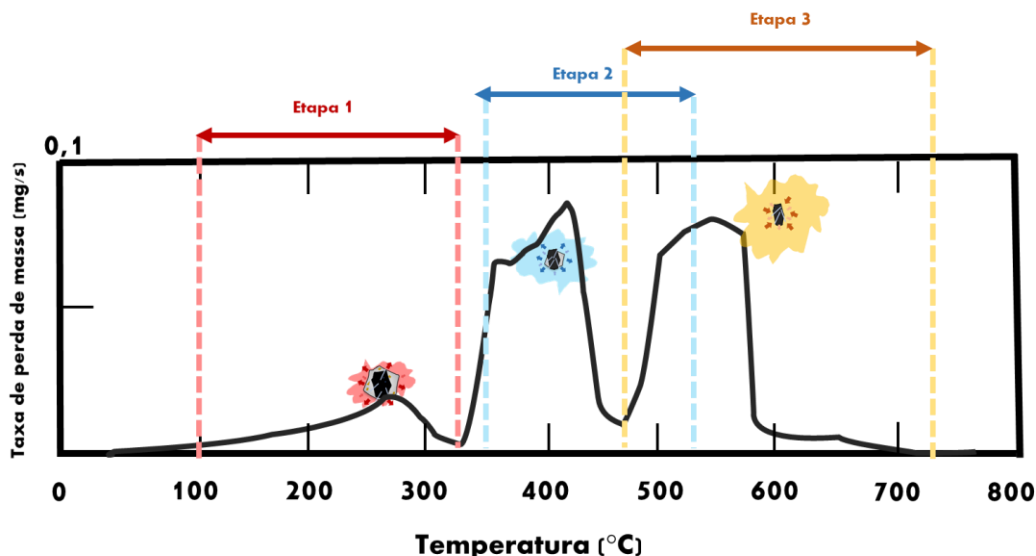
O principal fenômeno que ocorre durante esta primeira etapa de combustão é a desvolatilização primária das borrachas constituintes do pneu inservível. O aquecimento nesta faixa promove a quebra das ligações covalentes dentro da estrutura polimérica, ocorrendo a liberação de voláteis não-condensáveis (CO, CO₂, H₂O, CH₄, alcanos e alcenos de 2 a 3 carbonos) e a geração de um resíduo sólido composto de negro de fumo, mas com constituintes mais leves ainda presentes. Como já visto, cada uma das borrachas apresenta faixas de temperaturas de degradação próprias, então o processo

de desvolatilização primária ocorre separadamente para cada uma, liberando quantidades distintas de CO, CO₂, H₂O, CH₄ e os alcanos e alcenos específicos para cada borracha (LEUNG e WANG, 1998). A faixa de temperatura em que ocorre a degradação primária das borrachas do pneu inservível durante o processo de combustão em termobalanças varia em temperaturas na faixa de 270 à 420°C (ATAL e LEVANDIS, 1995). O limite inferior desta faixa é menor do que o da faixa de temperaturas baixas encontrada nos estudos de comportamento de pirólise já citados neste trabalho, entre 320 a 420 °C (Figura 3.15) e deve-se principalmente às condições de operação, uma vez que ocorreu à maiores taxa de aquecimento do que no estudo envolvendo pirólise, mas que também pode estar associada à presença de gás reativo, em que o oxigênio reage com a estrutura orgânica acelerando a degradação e combustão dos voláteis. Remesan (2004) em análises de TGA/DTG para misturas de borracha natural (NR) e outras borrachas em condições de combustão identificou um primeiro pico de degradação para a borracha natural próximo a 296 °C. Atal e Levandis (1995) estudaram a combustão do estireno-butadieno (SBR) e associaram o primeiro pico de degradação, encontrado próximo a 270 °C, à liberação de pequenas estruturas alifáticas pirolisadas oriundas do butadieno. Os resíduos sólidos que ainda não foram desvolatilizados continuam aquecendo-se até que a fração mais leve será liberada em uma etapa de desvolatilização secundária, a seguir.

3.4.2.2 Etapa 2: Desvolatilização secundária da estrutura polimérica do pneu (borracha) e geração do char do pneu

Após a degradação primária ser iniciada, a estrutura polimérica da partícula de pneu encontra-se reduzida, como pode ser observado na Figura 3.16. A continuação do aquecimento e do contato com o oxigênio com a superfície da estrutura polimérica promove uma desvolatilização posterior das moléculas mais leves das borrachas, gerando uma segunda etapa de desvolatilização, como pode ser vista na Figura 3.17.

Figura 3.17 – Exemplo de comportamento de perda de massa do processo de combustão de uma partícula de pneu inservível em análise termogravimétrica (DTG)



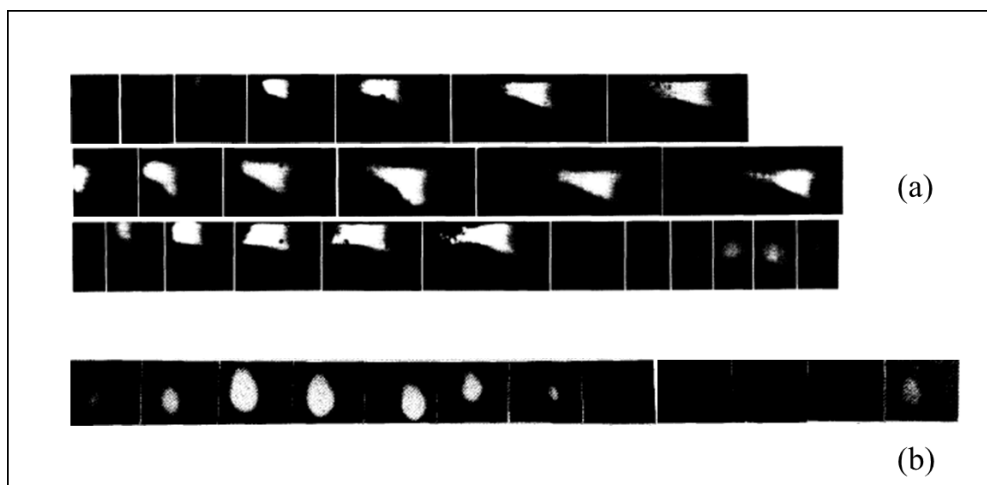
Fonte: Adaptado de Atal e Levandis (1995)

A segunda desvolatilização é identificada pela existência de um segundo pico de perda de massa em uma faixa de temperatura entre 400 a 500 °C, que, semelhante ao que ocorre na desvolatilização primária com a região de baixa temperatura, é levemente inferior à região de alta temperatura da pirólise do pneu inservível (420 a 520 °C – Figura 3.15), sendo estes intervalos distintos para cada borracha individual. Atal e Levandis (1995) em seu estudo da combustão de SBR encontraram um segundo pico de degradação em 420 °C e associou este pico à degradação do poliestireno resultante da desvolatilização primária do SBR, liberando estruturas correspondentes aos pirolisados mais leves do poliestireno, como estireno e outros componentes de cadeias mais longas.

Tanto os fenômenos de desvolatilização primária quanto secundária também foram encontrados em estudos envolvendo a combustão de pneus inservíveis em um forno de queda livre (*Drop Tube Furnace* – DTF), em condições de alta temperatura e alta taxa de aquecimento. Nestes equipamentos, as desvolatilizações são associadas ao aparecimento de chamas que são registrados por câmeras de alta velocidade acoplados a microscópios, e podem ter seu tamanho e intensidade determinadas por análises de pirometria de três cores. Ainda no estudo de Atal e Levandis (1995), diversos

componentes de pneu inserível foram queimados em DTF à temperatura de 1200 °C e com taxa de aquecimento de 10^4 °C/s. A Figura 3.18 apresenta imagens registradas por uma câmera de alta velocidade referente à combustão de partículas de borracha estireno-butadieno (SBR) e de pedaços de pneus inseríveis.

Figura 3.18 – Ensaio de câmera de alta velocidade referente à combustão de partículas de borracha estireno-butadieno (SBR) e (b) de pedaços de pneus inseríveis.



Fonte: Adaptado de Atal e Levandis (1995)

Para casos de combustão da borracha SBR é possível confirmar a existência de um estágio de intensa pirólise inicial com grandes chamas voláteis associadas (algumas vezes até iguais ao tamanho inicial da partícula). A formação de chamas é visualizada como em formato de envelope, devido ao alongamento da chama à medida que as partículas caíram. A região mais brilhante das chamas aparece diretamente acima das partículas desvolatilizantes e foi seguida por um longo rastro. Após há um período de baixa intensidade e este estágio, então, é imediatamente seguido por um novo período de desvolatilização, com chamas associadas que eram distintamente menores do que as encontradas inicialmente, e correspondiam a queima de fragmentos de partículas menores resultantes da primeira desvolatilização. Essas chamas queimam até a extinção e confirmaram os resultados obtidos pelos dois picos de degradação de SBR durante os testes em termobalança. Por outro lado, para combustão de pedaços de pneus

inservíveis em DTF, é possível registrar apenas um grande período de desvolatilização, diferenciando-se dos resultados obtidos da termobalança. Isto significa que, em altas taxas de aquecimento, há a tendência de um acoplamento das duas desvolatilizações em único estágio, onde toda a estrutura polimérica do pneu é consumida integralmente e em tempos muito inferiores aos registrados em termobalanças. Este fenômeno pode ser importante para a compreensão do comportamento de combustão de pneus inservíveis em condições mais próximas às condições de PCI, que são mais semelhantes às condições de DTF do que de termobalanças, mesmo que ainda com taxas de aquecimento inferiores do que as apresentadas no alto-forno.

3.4.2.3 *Etapa 3: Combustão do char do pneu e degradação parcial da fração inorgânica do pneu.*

A terceira e última etapa da combustão do pneu inservível consiste basicamente no contato da porção sólida resultante das etapas de desvolatilização primária e secundária, com a atmosfera reativa na qual o pneu está sendo aquecido. Este resíduo sólido carbonoso chamado de *char* do pneu geralmente corresponde a 20-40% do pneu em massa (LEUNG e WANG, 1998), dependendo das condições experimentais de aquecimento, sendo a maioria deste resíduo constituído de negro de fumo e em menor grau da constituição carbonosa mais resistente da matéria orgânica restante do resíduo polimérico que não desvolatilizou nas etapas anteriores.

Durante a degradação da estrutura polimérica em torno do negro de fumo, o resíduo fica exposto ao oxigênio e aos demais gases gerados durante as duas desvolatilizações, adentrando na superfície das moléculas e promovendo a quebra das ligações intramoleculares presentes no negro de fumo, gerando principalmente voláteis não-condensáveis como CO₂ e CO, e a fração inorgânica que não é consumida. Esta etapa inicia ainda durante a desvolatilização secundária, em temperaturas próximas a 460 e 520 °C podendo se estender até temperaturas de 620 a 720 °C (ATAL e LEVANDIS, 1995); (LEUNG e WANG, 1998). Durante o início da oxidação/gaseificação pode ocorrer um temporário aumento de massa anterior a queda, associado a uma certa adsorção de oxigênio na superfície do resíduo (CONESA, FONT, *et al.*, 1998), sendo um fenômeno

também muito comum em outras estruturas carbonosas, como alguns carvões. Estes intervalos de temperatura para esta etapa foram encontrados tanto para combustão de pneus inservíveis como recebido quanto para borrachas individuais. Atal e Levendis (1995) encontraram um pico de perda de massa em 520 °C para a combustão de SBR que foi associado simultaneamente à desvolatilização dos pirolisados mais pesados de poliestireno e à oxidação/gaseificação do *char* do pneu gerado. Além disso, um último pico próximo a 700 °C que foi associado a extensão da combustão do negro de fumo restante. Também foi identificado no estudo temperatura semelhante para pneus inservíveis como recebido, porém em uma única região, sem a extensão da combustão do resíduo. Leung *et al* (1998), que avalia a combustão de pneus inservíveis como recebido e seus *chars*, também encontrou uma única região de oxidação para o *char*. Devido a este fenômeno, o estudo também desenvolveu um modelo cinético em que a reação do *char* é tratada como um componente que sofre uma degradação irreversível de primeira ordem, que segue a Lei de Arrhenius para determinar os valores da constante de taxa. O modelo correspondeu aos resultados experimentais e concluiu que o tamanho das partículas pequenas (abaixo de 1 mm) não demonstrou efeito significativo nos parâmetros cinéticos e, conseqüentemente, no seu comportamento de combustão em termobalança.

Procurando obter informações da combustão de pneu pulverizado em maiores taxas de aquecimento e temperaturas, Larsen *et al.* (2007) propuseram um outro modelo cinético para medir a reatividade intrínseca do *char* de pneu, desta vez em reatores de leito fixo, através do grau de conversão de *char* em gases CO e CO₂. Neste modelo considerou-se a transferência de massa de O₂ através da camada limite, além da difusão na matriz carbonizada e a reação química de combustão. A partícula de *char* é considerada esférica com a temperatura constante ao longo de toda a estrutura, o coeficiente de difusão intra-partícula de O₂ efetivo é considerado constante e a taxa de reação é avaliada a partir do comportamento da área de superfície intra-partícula a através da lei da potência. O modelo é descrito pela Equação 3.1.

$$\frac{dX}{dt} = \eta \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R_g T}\right) y_{O_2}^n \cdot (1 - X)^m \quad (3.1)$$

Onde $\frac{dX}{dt}$ é a variação da conversão pelo tempo, determinada como a reatividade intrínseca do *char* de pneu; η é o fator de efetividade obtido pela razão das taxas de reação dentro e fora da partícula; A , E_A , R_g são, respectivamente, o fator pré-exponencial, a energia de ativação e a constante de gás ideal utilizados pelo modelo de Arrhenius; y_{O_2} é a concentração de oxigênio no gás de reação; n e m são a ordem da reação do oxigênio e a ordem de reação do comportamento da área superficial intra-partícula compatível com a lei da potência, respectivamente, estimadas entre 0 e 1; e T é a temperatura do experimento.

Este modelo respondeu aos resultados experimentais, demonstrando que a resistência à transferência de massa no *char* aumentou em temperaturas mais altas, iniciando o aumento a partir de 600°C. Em 850 °C, é estimado maiores resistências à transferência de massa, e o modelo previu a diminuição drástica da transferência de massa na superfície mais próxima do centro da partícula. A existência de uma resistência à transferência de massa significativa indica maior dificuldade do oxigênio penetrar na superfície do resíduo sólido, e é a principal diferença de comportamento na reação de combustão do *char* do pneu inservível para maiores taxas de aquecimento, confirmando o motivo de existir diferenças significativas no rendimento dos produtos de combustão do pneu pulverizado neste equipamento em relação a termobalanças, onde geralmente utiliza-se modelos simples de primeira ordem.

Por fim, foi identificado que também pode ocorrer durante esta etapa o fenômeno de degradação parcial da fração inorgânica a partir do aquecimento até temperaturas mais elevadas. Conesa *et al* (1998) identificou um pico de degradação em termobalança e associou à decomposição de carbonato de cálcio e óxido de zinco, oriundo do processo de vulcanização das borrachas, em combustão de *chars* de pneus.

3.5 ROTAS SIDERÚRGICAS PARA UTILIZAÇÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS

Este item da revisão objetivou realizar uma revisão sistemática da literatura utilizando fontes de dados para obter, avaliar e descrever os principais estudos da utilização de pneus inservíveis em rotas siderúrgicas, com objetivo de contextualizar o

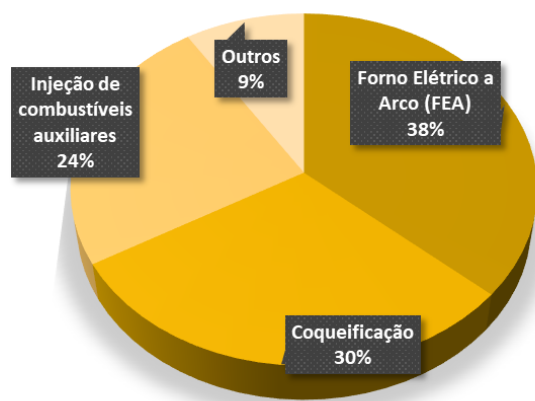
histórico do uso de pneus inservíveis na siderurgia e o atual estado de desenvolvimento de cada tecnologia. A metodologia utilizada para elaboração deste capítulo é parcialmente baseada em Okoli (2015) e a sua aplicação na elaboração dessa revisão será explicada no Apêndice A.

3.5.1 Histórico de pesquisas e principais contribuições

Como já visto, mesmo nos cenários em que há a realização de entrega e coletas para as rotas de reciclagem, essas rotas absorvem pouco dos pneus coletados devido à disputa constante com rotas mais baratas e de mais fácil logística. Adicionalmente, até quando há uma realização considerável das coletas, essas ainda não apresentam características de processo, de qualidades ambientais e de aproveitamento energético ideais para utilizar os pneus que são recolhidos.

A Figura 3.19 apresenta as três principais rotas siderúrgicas abordadas no cenário de pesquisa mundial nos últimos anos.

Figura 3.19 - Principais rotas siderúrgicas de estudos sobre o uso de pneus inservíveis abordados mundialmente

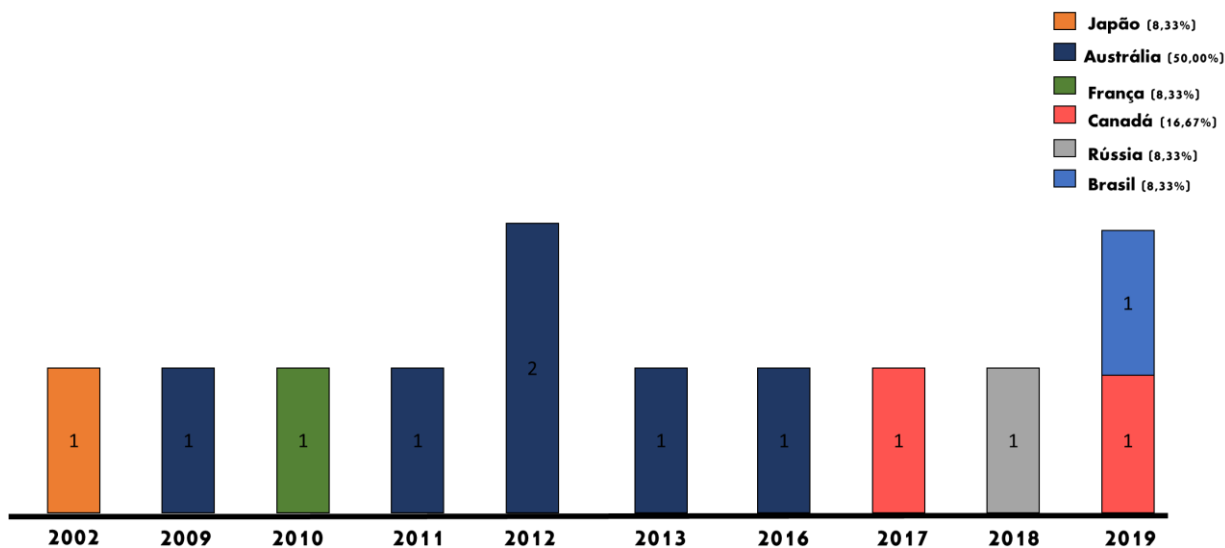


Fonte: Autor

É possível avaliar que a maioria dos estudos de uso de pneus inservíveis realizados no setor siderúrgico foram focados na produção direta de sucata em aço através de usinas semi-integradas pela sua adição em Forno Elétrico a Arco (FEA). Além da energia

elétrica, outra forma do FEA gerar energia térmica é através da energia química, que é fornecida através da oxidação do carbono dos combustíveis injetados e da oxidação do ferro de outros elementos presentes na sucata. Outra vantagem importante da rota do FEA é a sua capacidade versátil de utilizar diversos tipos de combustíveis para injeção. A Figura 3.20 apresenta a distribuição dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de Forno Elétrico à Arco (FEA) ao longo dos anos, e a Tabela 3.5 apresenta as linhas de pesquisa, a origem e as características do pneu utilizado em cada trabalho

Figura 3.20 - Distribuição por país dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de Forno Elétrico à Arco (FEA)



Fonte: Autor

Tabela 3.5 – Principais dados das pesquisas desenvolvidas na rota siderúrgica de Forno Elétrico à Arco (FEA) ao longo dos anos

Trabalho	País	Linha de Pesquisa	Origem e características dos pneus
Nakao <i>et al.</i> (2002)	Japão	Uso de pneus inservíveis na geração direta de aço em pequena escala em conversor químico de fundição	Pneus sem separação prévia.
Zaharia <i>et al.</i> (2009)	Austrália	Uso de pneus inservíveis em misturas com coque metalúrgico em fornos elétricos à arco	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Housson-Tissier <i>et al.</i> (2010)	França	Uso de pneus inservíveis na geração direta de aço em pequena escala em escórias de fornos elétricos à arco	Pneus sem separação prévia.
Sahajw alla <i>et al.</i> (2011)	Austrália	Uso de pneus inservíveis e plásticos de alta densidade como agentes espumantes em escórias de fornos elétricos à arco	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Zaharia <i>et al.</i> (2012)	Austrália	Uso de pneus inservíveis como agentes espumantes em escórias de fornos elétricos à arco	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Dankwah <i>et al.</i> (2012)	Austrália	Uso de pneus inservíveis como agentes espumantes em escórias de fornos elétricos à arco	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Fontana <i>et al.</i> (2012)	Austrália/Tailândia	Aplicação industrial do uso de pneus inservíveis em fornos elétricos à arco	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Sahajw alla <i>et al.</i> (2013)	Austrália	Uso de pneus inservíveis como agentes espumantes em escórias de fornos elétricos à arco	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Maroufi <i>et al.</i> (2017)	Canadá	Estudos sobre espumação de pneus inservíveis em fornos elétricos à arco	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Kem <i>et al.</i> (2018)	Rússia	Uso de pneus inservíveis como agentes espumantes em escórias de fornos elétricos à arco	Conteúdo polimérico do pneu (borrachas) e negro de fumo.
Huang <i>et al.</i> (2019)	Canadá	Estudos sobre espumação de pneus inservíveis em fornos elétricos à arco	Chars de pneus, obtidos por pirólise
Ambrósio <i>et al.</i> (2019)	Brasil	Análise do nível de sulfuração do aço produzido por fornos elétricos à arco	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)

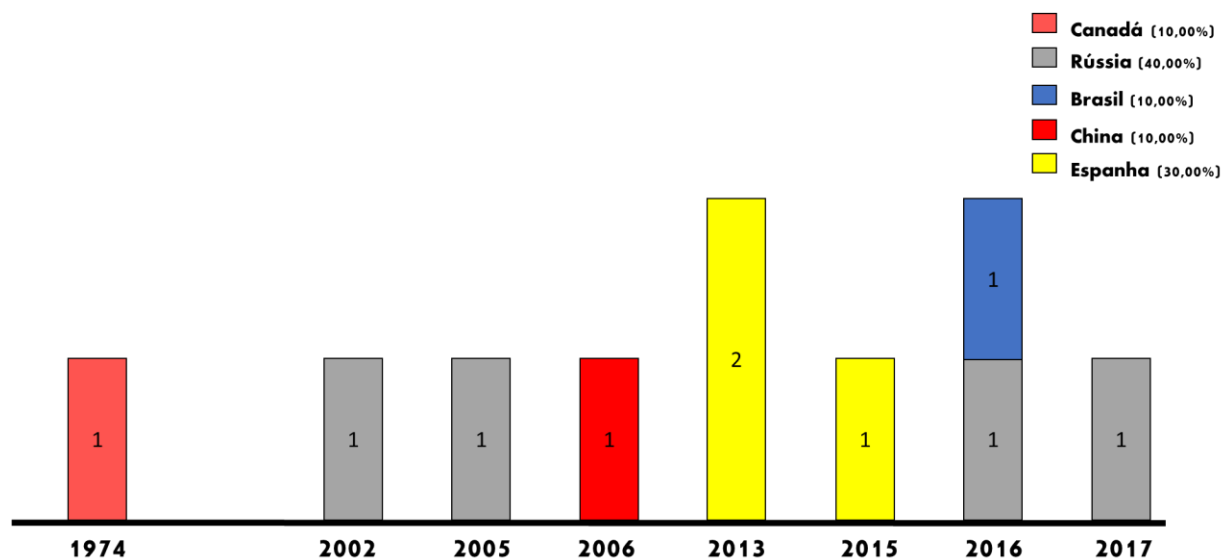
Fonte: Autor

Já nas usinas integradas, as rotas mais estudadas estão na área de redução de minério de ferro pela tecnologia do alto-forno, sendo a rota de coqueificação a que se apresenta em uma posição intermediária em relação ao número de estudos realizados.

Como já comentado, o coque é o principal combustível do alto-forno por desempenhar funções fundamentais na rota de produção do ferro-gusa. Portanto, a coqueificação tem grande importância na produtividade e rentabilidade de uma indústria siderúrgica integrada. As misturas de carvões utilizadas são preparadas para atender tanto as condições operacionais do processo de coqueificação como os requisitos de qualidade especificados pelo alto-forno (COELHO, SILVA, *et al.*, 2004). Assim, procura-se concentrar os esforços em estudos sobre a tecnologia de adição, uma estratégia que consiste em adicionar às misturas de carvões outros compostos no sentido de melhorar a qualidade do coque, mantendo-o compatível com as necessidades do alto-forno e gerando reduções consideráveis nos custos econômicos e ambientais.

Dessa forma, iniciou-se os estudos sobre a utilização de pneus inservíveis como aditivo de misturas para coqueificação, devido primeiramente ao interesse de procurar explorar a borracha do pneu devido ao seu alto teor de carbono, alto poder calorífico e baixo teor de cinzas. A Figura 3.21 apresenta a distribuição dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de coqueificação ao longo dos anos, e a Tabela 3.6 apresenta as linhas de pesquisa, a origem e as características do pneu utilizado em cada trabalho, cujos principais resultados serão discutidos.

Figura 3.21 - Distribuição por país dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de coqueificação ao longo dos anos



Fonte: Autor

Tabela 3.6 - Principais dados das pesquisas desenvolvidas na rota siderúrgica de coqueificação ao longo dos anos

Trabalho	País	Linha de Pesquisa	Origem e características dos pneus
Leeder (1974)	Canadá	Uso de pneus inservíveis como aditivo de misturas para coqueificação	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Saltanov <i>et al.</i> (2002)*	Rússia	Uso de pneus inservíveis como aditivo de misturas para coqueificação	Não obtido
Strakhov <i>et al.</i> (2005)*	Rússia	Uso de pneus inservíveis como aditivo de misturas para coqueificação	Não obtido
Liu <i>et al.</i> (2006)	China	Estudo da adição de borracha pulverizada de pneus inservíveis em misturas de coqueificação	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Acevedo <i>et al.</i> (2013)	Espanha	Comportamento de pneus inservíveis e de carvões de baixo rank em processos de pirólise e co-pirólise	Conteúdo polimérico do pneu (borrachas) e fibras de reforço.
Barriocanal <i>et al.</i> (2013)	Espanha	Comportamento de pneus inservíveis e de carvões de baixo rank em processos de pirólise e co-pirólise	Apenas conteúdo polimérico do pneu (borrachas)
Fernandéz <i>et al.</i> (2015)	Espanha	Influência da adição de pneus inservíveis nas propriedades termoplásticas do carvão coqueificável	Conteúdo polimérico do pneu (borrachas) e algodão/fibras
Silva <i>et al.</i> (2016)	Brasil	Adição de pneus inservíveis em processos de coqueificação	Conteúdo polimérico do pneu (borrachas) e pneus incluindo malha metálica
Pavlovich <i>et al.</i> (2016)	Rússia	Uso de pneus inservíveis como aditivo de misturas para coqueificação	Pneus triturados incluindo malha metálica
Pavlovich <i>et al.</i> (2017)	Rússia	Uso de pneus inservíveis como aditivo de misturas para coqueificação	Pneus triturados incluindo malha metálica

Fonte: Autor

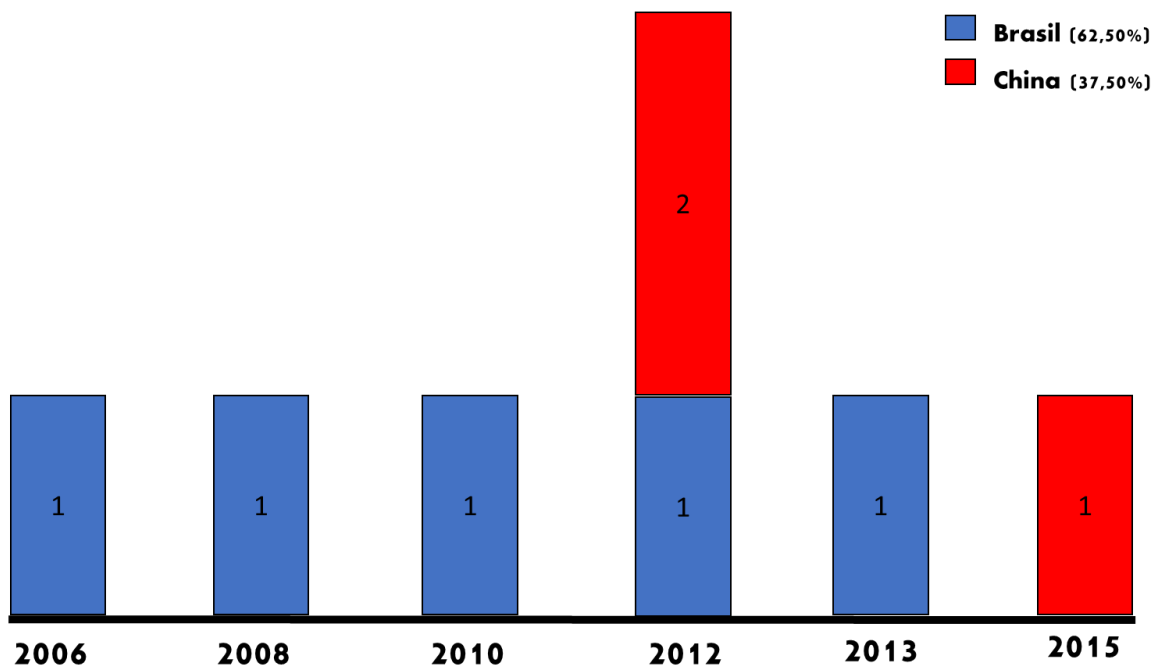
Por fim, a rota de injeção de combustíveis auxiliares, como o PCI, é atualmente a de menor foco das pesquisas, o que já demonstra uma maior lacuna de conhecimento a ser explorado nesta área relativamente à outras. Na etapa de síntese da metodologia de revisão elaborada foram descritas o desenvolvimento integral destas três principais rotas siderúrgicas a partir da análise mais a fundo dos seus estudos. Porém irá ser apresentado neste trabalho apenas a síntese referente à rota de PCI, que é a área na qual o estudo se comprometeu a avaliar.

3.5.2 Adição de pneus inservíveis no processo de injeção de Carvão Pulverizado

No início do século XXI começou-se pesquisar a injeção em sistema de PCI como uma rota de reciclagem efetiva para o uso de pneus inservíveis, uma vez que os pneus poderiam demonstrar-se potencialmente capazes de liberar altos graus de energia térmica e química para a operação do alto-forno e de contribuir no sentido ambiental tanto pela própria utilização dos pneus residuais em si, quanto pela capacidade de

reciclar os gases tóxicos de sua queima. A Figura 3.22 apresenta a distribuição dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de PCI ao longo dos anos encontrados na literatura da revisão elaborada, e a Tabela 3.7 apresenta as linhas de pesquisa, a origem e a metodologia experimental realizada em cada trabalho, cujos principais resultados serão discutidos.

Figura 3.22 - Distribuição por país dos trabalhos envolvendo pesquisas do uso de pneus inservíveis para a rota siderúrgica de Injeção de Carvão Pulverizado (PCI) ao longo dos anos



Fonte: Autor

Tabela 3.7 - Principais dados das pesquisas desenvolvidas na rota siderúrgica de Injeção de Carvão Pulverizado ao longo dos anos

Trabalho	País	Linha de Pesquisa	Técnica/Equipamento para análise de combustibilidade
Filho <i>et al.</i> (2006),	Brasil	Injeção de pneu pulverizado em misturas com carvões	Simulador de PCI
Freitas <i>et al.</i> (2008)	Brasil	Injeção de pneu pulverizado em misturas com carvões	Análise Numérica; Simulador de PCI
Pinheiro <i>et al.</i> (2010)	Brasil	Injeção de pneu pulverizado em misturas com carvões	Simulador de PCI
Zhang <i>et al.</i> (2012a)	China	Análise do comportamento de combustão do pneu em mistura com carvão mineral e efeitos das condições de combustão	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)
Zhang <i>et al.</i> (2012b)	China	Análise do comportamento de combustão do pneu em mistura com carvão mineral e efeitos das condições de combustão	Sistema de injeção em alto-forno piloto
Assis <i>et al.</i> (2012)	Brasil	Injeção de pneu pulverizado em misturas com carvões	Simulador de PCI
Campos <i>et al.</i> (2013)	Brasil	Injeção de pneu pulverizado em misturas com carvões	Simulador de PCI
Yan <i>et al.</i> (2015)	China	Injeção de componentes de pneus em mistura com carvões	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

Fonte: Autor

É possível observar que o Brasil e a China foram os países que homogeneizaram as poucas pesquisas referentes à esta rota. Comparado às demais rotas, o Brasil apresenta um alto nível contribuição, porém dentro de um universo relativamente pequeno de trabalhos publicados para esta rota. O uso de combustíveis sólidos alternativos já possui um histórico de pesquisas no país com uma certa diversidade de combustíveis (ASSIS e BATISTA, 2003), sendo que muitos se apresentam como caminhos viáveis para a indústria siderúrgica. As propriedades físicas e químicas de diversos materiais sólidos injetados influenciam de forma distinta alguns parâmetros operacionais do alto-forno, como a taxa de substituição do coque (CAMPOS, NOVACK e ASSIS, 2019).

Dentro desse cenário, o pneu inservível também é caracterizado como um combustível sólido alternativo e recebeu a atenção de alguns estudos na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). A partir da utilização de um simulador de PCI, Filho *et al.* (2006), Pinheiro *et al.* (2010) e Campos *et al.* (2013) avaliaram os comportamentos

de combustão de pneu previamente pulverizado em processo criogênico em misturas de pneus com carvão e carvão vegetal. Essa linha de pesquisa indicou três principais pontos básicos a respeito da injeção de pneus em condições próximas as dos altos-fornos:

- Os pneus inservíveis apresentam intrinsecamente características que podem potencializar o uso de PCI em altos-fornos, como baixo teor umidade; alto teor de voláteis; teor de carbono semelhante ao de carvões típicos de injeção; alto poder calorífico; baixo teor de cinzas, mas esta característica depende do tipo de processos de separação que o resíduo passa anteriormente, principalmente referente à retirada da malha metálica via separação magnética e à retirada dos tecidos via sistemas de sopros.
- Devido à associação das características químicas e térmicas do pneu com o maior tempo de contato com os gases de combustão promovida por baixas taxas de injeção, as taxas de combustão no simulador alcançou valores altos com adição de pneu inservível em misturas tanto com carvões minerais quanto carvões vegetais, podendo variar entre 85% e 96% quando colocadas taxas de injeção entre 40 à 50 kg/t de ferro-gusa produzido.
- A diminuição do tamanho da partícula de pneu pulverizado apresentou relação direta com o aumento da taxa de injeção, e isto foi atribuído principalmente ao aumento da superfície de contato do material com os gases no processo de gaseificação.

Para além dos estudos brasileiros que abordaram basicamente o efeito do percentual em massa e da granulometria dos pneus inservíveis em misturas com carvões para PCI, a China foi a outra importante fonte de pesquisas sobre o efeito de outras variáveis no comportamento de combustão de pneus durante a injeção. Zhang *et al.* (2012a) utilizou técnicas termogravimétricas (TGA/DTG) para estudar os graus de conversão do antracito adicionando plásticos e borracha. Neste trabalho o grau de conversão foi definido como o percentual de contribuição na combustão já realizada em determinada temperatura.

A Tabela 3.8 apresenta o efeito da adição de pneus inservíveis no grau de conversão do antracito em determinadas temperaturas.

Tabela 3.8 – Graus de conversão do antracito (WBC), do pneu inservível (WTT) e de suas misturas em determinadas temperaturas

Amostras	Grau de conversão (%)		
	500 °C	600 °C	700 °C
WBC	4,41	37,89	79,77
WBC + 0,5%WTT	5,92	39,78	81,33
WBC + 1%WTT	6,98	41,14	81,88
WBC + 1,5%WTT	8,76	43,56	84,26
WTT	60,66	84,24	92,90

Fonte: Zhang et al. (2012a)

Segundo a teoria da combustão, somente quando a liberação de calor da reação química para partícula do combustível for maior que a dissipação de calor para o próprio ambiente, é possível que a partícula chegue à sua temperatura de ignição e entre em combustão (TURNS, 2011). Durante a combustão da mistura, o calor de combustão do pneu, que é muito elevado, é absorvido pelo carvão pulverizado e aumenta o calor acumulado pelo carvão. Assim, o carvão alcança o calor acumulado mais alto do que o calor de dissipação antes do tempo que obteria o carvão puro, antecipando a ignição do carvão e suportando a combustão com eficácia. Este efeito de suporte da combustão de aditivos justifica, portanto, que a adição de pneu inservível promova o crescimento dos graus de conversão do carvão em todas as temperaturas, principalmente na fase de queima inicial. Este efeito no grau de conversão aumentou continuamente com o aumento da quantidade de aditivo.

A partir do estudo do comportamento de combustão utilizando TGA/DTG, a linha de pesquisa seguiu estudando o efeito da adição de pneu inservível e do nível de enriquecimento de oxigênio no grau de conversão, mas desta vez em equipamentos com maiores taxas de aquecimento e temperatura de operação. O trabalho de Zhang *et al.* (2012b) avaliou as características da combustão de uma mistura de antracito e 10 % de pneu inservível dentro das condições mais próximas das industriais, utilizando um sistema de injeção em alto-forno piloto, com temperatura de combustão de 1250°C em cada teste. a combustibilidade foi avaliada a partir do *burnout* dos combustíveis, que foi

determinado a partir das composições dos gases CO, CO₂, e H₂O. O *burnout* foi calculado através da Equação 3.2:

$$Burnout (\%) = \left(\frac{C_{CO} + C_{CO_2}}{C} + \frac{H_{H_2O}}{H} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Onde C_{CO}, C_{CO₂} e H_{H₂O} são os teores de CO, CO₂ e H₂O do gás de combustão e C e H são os teores de carbono e hidrogênio dos combustíveis. Os autores observaram que a incorporação de 10% de pneu ao antracito aumentou o burnout em comparação ao antracito puro, sobretudo no período inicial da queima.

Também foi identificado que a combustão do pneu pulverizado é predominantemente uma reação de combustão incompleta, que produz altas quantidades de monóxido de carbono, havendo forte reatividade com O₂ nos momentos iniciais de combustão, que, portanto, pode explicar os maiores burnouts. Já a combustão do carvão ocorre em tempos posteriores, apresentando-se predominantemente como uma reação de combustão completa, com a mínima geração de monóxido de carbono. Isto foi atribuído ao fato de o carvão apresentar maior quantidade de carbono fixo, precisando de maior tempo para queimar, gerando tempos de combustão maiores e, conseqüentemente, velocidades de combustão mais baixas. Portanto, o grau de combustão no período inicial de injeção é melhorada para a misturas de carvão e pneu quando comparado ao grau de conversão do carvão puro. Porém, após a desvolatilização do pneu, a combustão passa praticamente a ser determinada pela combustão do carvão, indicando a incapacidade do pneu inservível de melhorar a combustibilidade do carvão pulverizado em períodos posteriores de queima. Segundo os autores, foi possível compensar a dificuldade do pneu inservível de aumentar o grau de conversão da sua mistura com carvão nos períodos mais longos de combustão pelo enriquecimento de 2% de O₂ na atmosfera do forno.

Mais recentemente, com objetivo de estudar as regiões de maiores teores de cinzas dos pneus pulverizados para injeção, Yan *et al.* (2015) realizaram uma investigação da combustibilidade utilizando análise em TGA de duas partes de pneus de bicicleta - câmara de ar em diferentes tamanhos, e borrachas de cobertura – com diferentes tipos carvões, em diferentes composições. O aumento percentual em massa

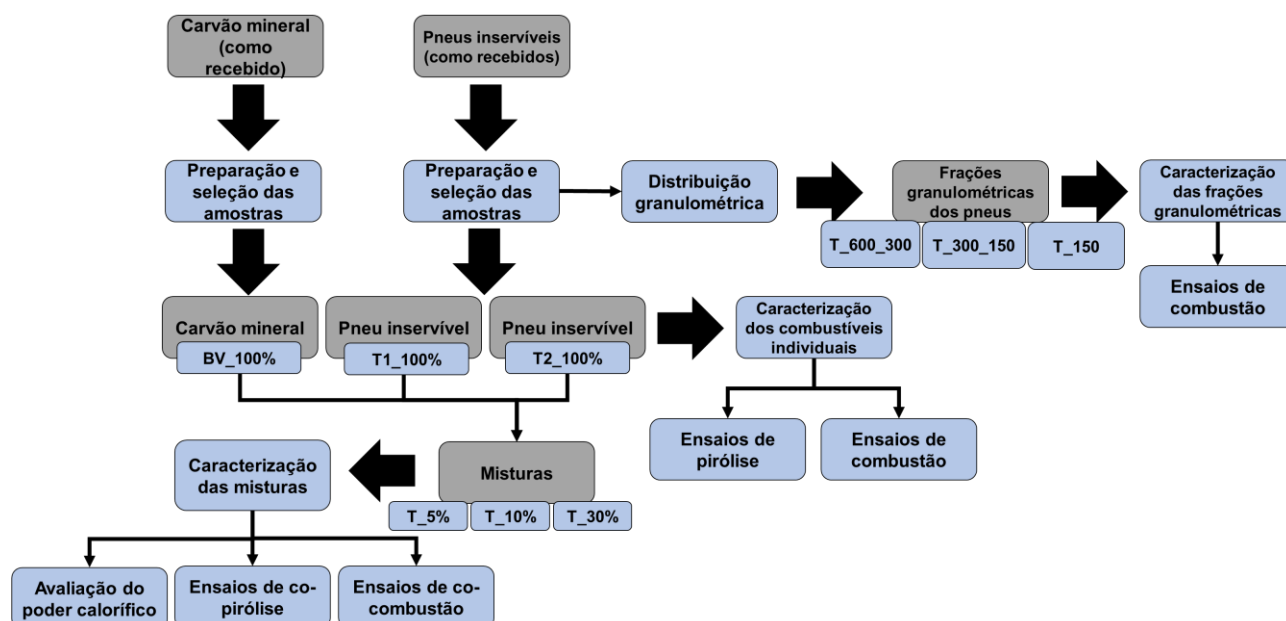
de ambos os resíduos resultou em um aumento considerável do grau de conversão em todas as temperaturas analisadas na termobalança. A diminuição do tamanho das partículas do pneu melhorou o comportamento de combustão do carvão, como já observado em estudos na linha de pesquisa brasileira (PINHEIRO, BARROS e ASSIS, 2010); (CAMPOS, GONÇALVES, *et al.*, 2013). Comparando com os resultados das misturas com as borrachas de cobertura, a adição de partículas menores de câmara de ar foi a que apresentou maior grau de combustão de todas as injeções, sendo, mesmo com elevado teor de cinzas, as mais potencialmente capazes de melhorar o comportamento de combustão do carvão. Também se verificou que a mistura do carvão com os pneus possuía um poder calorífico superior (24-28 MJ/kg) comparável com todos os carvões puros e com as misturas de carvão pulverizado utilizadas, também sendo uma razão atribuída ao melhor desempenho da combustão do pneu em relação à de todos os carvões.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FLUXOGRAMA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas para o desenvolvimento do trabalho. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma básico da dissertação. A seguir, serão mais bem descritas cada uma das etapas.

Figura 4.1 – Fluxograma com amostras e etapas experimentais do trabalho.



Fonte: Autor

4.2 MATÉRIAS-PRIMAS

No presente trabalho foram estudadas duas amostras de pneus inservíveis (T1_100% e T2_100%), oriundos de lotes enviados por uma empresa de reciclagem no estado do Espírito Santo. O carvão utilizado foi um carvão baixo volátil (BV), tipicamente utilizado em PCI.

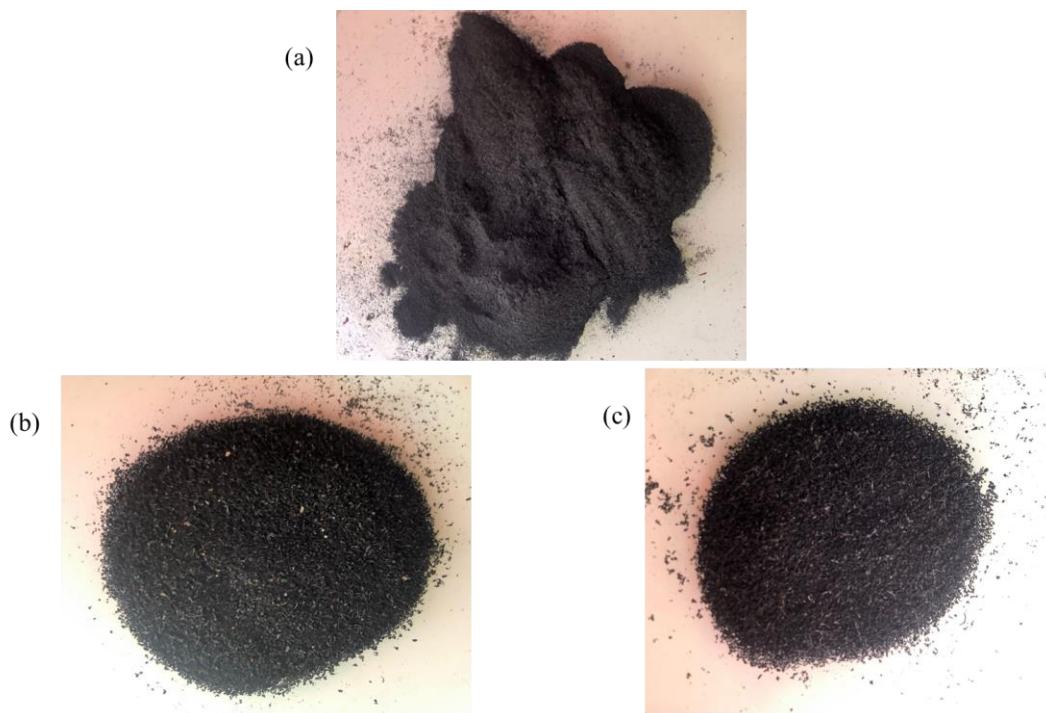
4.3 PREPARAÇÃO E SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras do carvão baixo volátil envolveu quarteamento e cominuição segundo a norma ASTM D2013/D2013M-20. A moagem do carvão foi feita a uma granulometria no intervalo de 75-25 μm . Esta faixa foi escolhida para aproximação da realidade das usinas, que utilizam 70-80% carvão abaixo de 75 μm . Houve a retirada dos finos abaixo de 25 μm devido ao fato de que, dependendo do carvão empregado, os finos gerados no processo de moagem podem provocar problemas na linha de transporte pneumático.

Os pneus inservíveis passaram por um processo de granulação por recuperação criogênica na empresa de origem e foram enviados em 20 lotes amostrais de 1kg cada até o laboratório. As amostras foram recebidas em granulometria abaixo de 600 μm . Após a chegada das amostras, foi executado análise imediata dos lotes onde foi verificada a variação de teor de cinzas em todas as amostras. Em função disso, foi feita a seleção de dois lotes, uma com o maior e outra com o menor teor de cinzas. Os resultados da seleção das amostras de pneus inservíveis são encontrados no item 5.2.1 do capítulo 5.

A amostra de carvão mineral baixo volátil foi nomeada como BV_100% e as amostras dos pneus inservíveis selecionadas foram nomeadas como T1_100% e T2_100%. A Figura 4.2 apresenta imagens do carvão mineral e das amostras de pneus inservíveis originados dos dois lotes selecionados para o trabalho, obtidos em lupa eletrônica.

Figura 4.2 – (a) carvão mineral BV_100%; e amostras de pneus inservíveis (b) T1_100% e (c) T2_100%



Posteriormente foi realizado uma análise da distribuição granulométrica dos dois pneus inservíveis, utilizando peneiras Tylers e agitador de peneiras redondas, foram selecionadas amostras representativas de cada uma das faixas predominantes. Uma amostra representativa de cada pneu inservível foi reservada para as caracterizações, e parte restante foi separada em três faixas granulométricas em uma sequência de peneiras. As faixas predominantes foram as seguintes:

- Entre 600 μm e 300 μm – T1_600_300 e T2_600_300;
- Entre 300 μm e 150 μm – T1_300_150 e T2_300_150;
- Abaixo de 150 μm – T1_150 e T2_150.

Considerando as amostras originais (abaixo de 600 μm), foram avaliadas, portanto, 4 faixas granulométricas de cada um dos pneus inservíveis, totalizando 8 amostras. Após, foram produzidas 3 misturas binárias de carvão mineral com cada uma das duas amostras de pneus inservíveis selecionadas, totalizando 6 misturas. O agitador utilizado para realizar a mistura foi do tipo Wagner. As proporções de pneu no carvão foram 5, 10 e 30% em massa, teores semelhantes ao encontrados nos trabalhos da revisão sistemática realizada no trabalho, envolvendo misturas de pneus inservíveis e carvões

para injeção (ZHANG, REN, *et al.*, 2012b); (YAN, ZHANG, *et al.*, 2015). A nomenclatura adotada para as misturas foi a seguinte:

- Adição de 5% de pneu inservível: T1_5% e T2_5%;
- Adição de 10% de pneu inservível: T1_10% e T2_10%;
- Adição de 30% de pneu inservível: T1_30% e T2_30%.

Após a combinação, as amostras foram submetidas a homogeneização no mesmo agitador. Tanto os combustíveis individuais quanto as misturas preparadas foram submetidos a caracterização física, química e petrográfica. Posteriormente, as amostras foram submetidas à ensaios de TGA para avaliação da combustibilidade e do comportamento de pirólise.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização dos combustíveis individuais e misturas foi feita discriminando o tipo de combustível (carvão e pneu inservível), faixas granulométricas dos pneus e as misturas, sendo todos os ensaios apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização das amostras dos combustíveis individuais, faixas granulométricas e misturas

	Carvão	Pneus inservíveis	F. granulométricas	Misturas
Análise imediata				
Análise elementar				
Poder calorífico				
Análise granulométrica				
Análise petrográfica				
Composição química das cinzas				
Fusibilidade das cinzas				

Os ensaios são descritos em cada tópico abaixo. Maiores detalhes podem ser encontrados nas normas e referências citadas.

4.4.1 Análise imediata

A análise imediata quantifica os teores de umidade (U), matéria volátil (MV), cinzas (C_z) e o carbono fixo (C_{fix}), calculado a partir da diferença. O teste é conduzido através do aquecimento das amostras de combustíveis sob as condições especificadas na norma ASTM D7582-15. Em geral, os resultados são expressos em base seca. Assim como outros ensaios, não existe uma norma específica para análise imediata de pneu inservível, então a análise deste resíduo utilizou-se as normas citadas, as quais são próprias para carvão mineral, uma vez que os combustíveis vão ter seus comportamentos comparados durante o trabalho. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da LECO TGA 701 no Laboratório de Siderurgia (LaSid) - UFRGS.

4.4.2 Análise elementar

A análise elementar indica a composição química do combustível em termos do carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre total (S) e o oxigênio (O), determinado pela diferença. A análise foi conduzida segundo a norma ASTM D 5373-93. Os resultados são dados em base seca e isenta de cinzas. Os testes foram feitos apenas para os combustíveis individuais. O equipamento utilizado foi o Elementar vario MACRO CHNS no Instituto de Geociências da UFRGS.

4.4.3 Poder calorífico superior

O poder calorífico de um combustível especifica a energia liberada na combustão de certa massa do combustível, a partir da combustão dos seus teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e do enxofre na matéria orgânica e do enxofre na pirita, no caso de carvões. O valor do poder calorífico superior é dado pelo cálculo do acréscimo de temperatura da água no interior da bomba depois que a ignição da amostra ocorre dentro de um cilindro. Os ensaios foram realizados em duplicatas para os combustíveis individuais e misturas segundo a norma ASTM D5865/D5865M-19 em uma bomba calorimétrica IKA C200 no LaSid.

4.4.4 Análise granulométrica

Para o carvão mineral, as partículas podem ser consideradas esféricas e, portanto, o levantamento da distribuição granulométrica foi feito a partir da técnica de difração a laser, onde o diâmetro da partícula é determinado através da emissão de um feixe de raios laser em direção às partículas, que é difratado em um ângulo inversamente proporcional ao seu tamanho. O ensaio foi realizado no granulômetro a laser CILAS[®] 1064 do LAPROM no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM), na faixa de trabalho entre 0,04 e 500 µm.

No caso dos pneus inservíveis, as partículas não foram consideradas esféricas e a distribuição granulométrica foi realizada seguindo a norma ASTM D4749/D4749M – 87(19), utilizando sequência padrão de peneiras de malha quadriculada para material pulverizado, com 4 a 400 mesh de tamanho da abertura.

4.4.5 Análise petrográfica

A análise petrográfica teve por objetivo medir o rank do carvão mineral utilizado no trabalho através do poder refletor da vitrinita, e para determinar a proporção de macerais e sua distribuição, para detectar se ele se tratava de um carvão puro ou mistura de carvões. O rank do carvão é determinado a partir do índice de refletância da vitrinita em 100 medidas para carvões individuais e 200 medidas para misturas, segundo a norma ISO 7404/5. O conteúdo em grupos macerais individuais e minerais foi determinado pela análise de macerais com o uso do sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (1963, 1998, 2000) e a análise foi baseada em 500 pontos segundo a norma ISO 7404/3 (1984). Apesar do procedimento de análise dos macerais serem padronizados, a análise ainda é subjetiva e depende da experiência do operador. A análise foi realizada pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da UFRGS.

4.4.6 Composição química das cinzas

A composição química das cinzas foi determinada pelo método de fluorescência de raios-X (FRX), que se baseia na medida das intensidades de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos para a identificação e quantificação dos componentes majoritários presentes nas cinzas dos combustíveis. Os resultados foram representados através dos seus óxidos mais estáveis: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, MgO, MnO, CaO, K₂O, Co₂O₃, P₂O₅, TiO₂, SO₃ e CuO. As cinzas foram preparadas a partir da norma ASTM D 3682-01. Também devido à quantidade limitada de amostras, as análises foram feitas apenas para as cinzas dos combustíveis individuais, sendo as do carvão mineral analisado no equipamento RIGAKU RIX 2000 no Instituto de Geociências da UFRGS, segundo a norma ASTM D4326-03, e as das amostras de pneus inservíveis foram avaliados no Laboratório de Raio-X da Universidade Federal do Ceará (UFC), a partir do equipamento RIGAKU ZSX Mini II, seguindo norma específica do laboratório, com a amostra sendo preparada em recipiente de mylar e a espessura do filme 4 µm.

4.4.7 Fusibilidade das cinzas

O ensaio de fusibilidade das cinzas é um teste empírico que determina um conjunto de temperaturas características a partir do aquecimento controlado de uma porção de cinzas da amostra. Os ensaios foram realizados com registro por filmagem em vídeo de acordo com a norma DIN 51719 e DIN 51730/98. O equipamento utilizado foi o Microscópio de Aquecimento LEITZ 1600 do LaSid, e a forma da peça adotada para os ensaios foi a de cilindro. Os parâmetros calculados no teste são:

- Temperatura de deformação (DT), a temperatura em que há os primeiros sinais de deformação das cinzas, havendo leve encurvamento nas bordas do cilindro;
- Temperatura de esfera (ST), a temperatura em que as bordas torna-se completamente arredondadas, com a altura do cilindro igual o comprimento de sua base;
- Temperatura de semiesfera (HT), a temperatura em que a altura do cilindro é igual a metade do diâmetro da base;

- Temperatura de fluidez (FT), a temperatura em que há o derretimento considerável do material, com a altura é 1/3 da altura da temperatura de semiesfera;
- Intervalo de deformação, é o intervalo de temperatura entre HT e DT;
- Intervalo de fusão, é o intervalo de temperatura entre FT e HT, quando determinados dentro do limite de temperatura do equipamento.

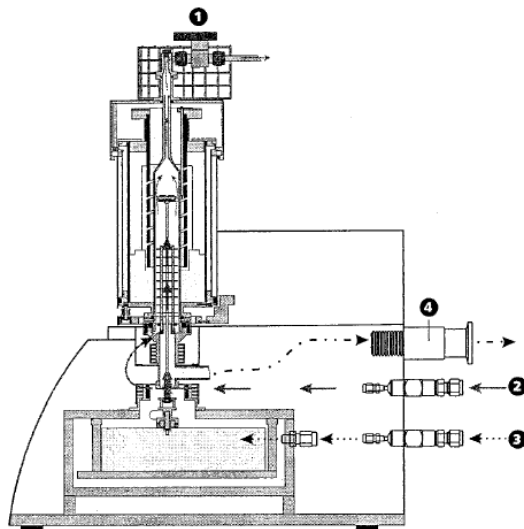
Os testes foram executados apenas para os combustíveis individuais, devido à limitação da quantidade de amostras.

4.5 AVALIAÇÃO DE COMBUSTIBILIDADE E DO COMPORTAMENTO DE PIRÓLISE EM TGA

Os ensaios de TGA para avaliação da combustibilidade envolveram testes de combustão não-isotérmica com temperatura programada em atmosfera de ar sintético (ATAL e LEVANDIS, 1995); (LEUNG e WANG, 1998); (CONESA, FONT, *et al.*, 1998); (ALONSO, BORREGO, *et al.*, 2001); (OSÓRIO, GHIGGI, *et al.*, 2008); (POHLMANN, BORREGO, *et al.*, 2012) . Os ensaios de comportamento de pirólise envolveram testes de pirólise não-isotérmica com temperatura programada em atmosfera de N₂ puro (KIM, PARK e CHUN, 1995); (SENNECA, SALATINO e CHIRONE, 1999); (SILVA, 2016) (SOUZA, 2016).

Os ensaios de combustibilidade foram realizados em termobalança fabricada pela NETZSCH, modelo STA 409 PC Luxx. O equipamento é esquematizado na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Esquema da termobalança Netzsch 409 PC Luxx. 1) Saída de gases. 2) Entrada do gás de purga. 3) Entrada do gás protetor para a balança. 4) Sistema de vácuo



Fonte: Adaptado de Pohlmann (2010)

O forno opera em temperaturas entre a ambiente e 1500 °C, apresentando no seu interior um cadinho de alumina tipo prato que carrega a amostra e é sustentado por um termopar protegido por um tubo de alumina. O termopar é do tipo Pt-PtRh10% e apresenta um envoltório com anéis protetores de radiação que é conectado ao braço da balança analítica. A balança registra as variações de massa da amostra em função da temperatura no interior do forno e em função do tempo do teste. Os gases entram pela parte inferior e saem pela parte superior do equipamento.

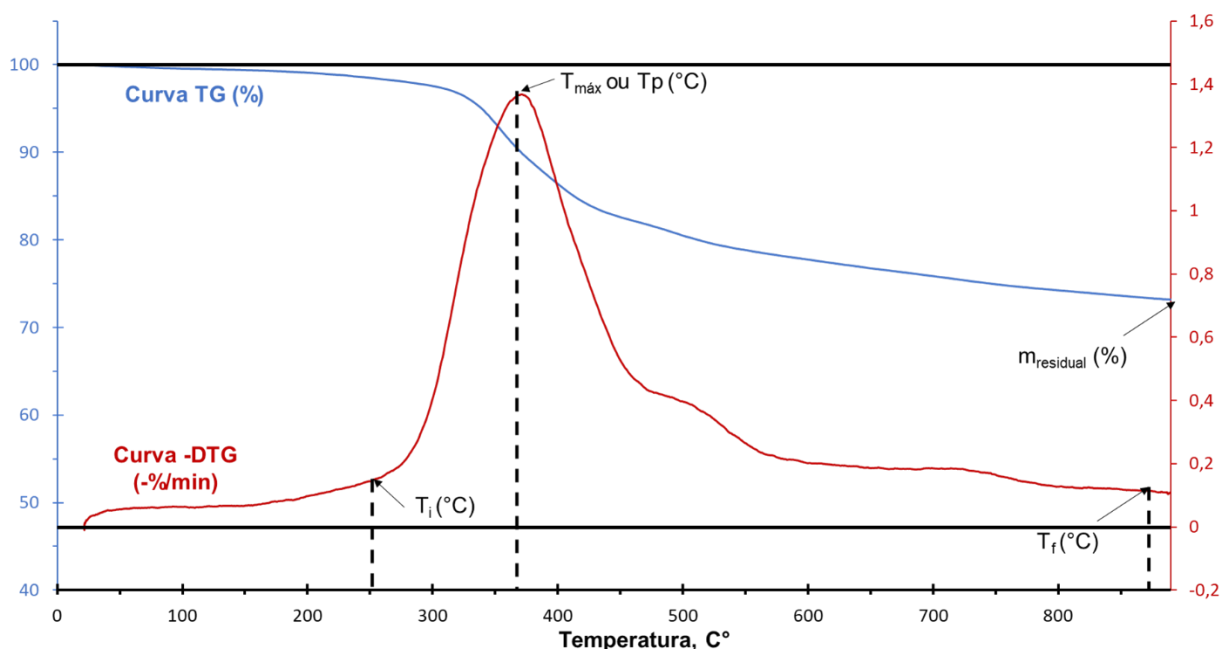
Os ensaios de comportamento de pirólise foram realizados no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) em uma termobalança Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter®, semelhante à utilizada para ensaios de combustibilidade, porém com faixa de operação menor, entre a temperatura ambiente e 900°C.

Todos os ensaios de combustibilidade foram realizados em duplicata. Para os ensaios de comportamento de pirólise, não foi realizado duplicata devido à disponibilidade de tempo limitada do laboratório. Para cada tipo de ensaio foi realizado

um teste “em branco”, ou seja, com o cadinho vazio exatamente nas mesmas condições, para realizar a correção do efeito de fluatibilidade na câmara das termobalanças, causada pelo empuxo no seu interior.

A Figura 4.4 apresenta um exemplo das curvas obtidas em um ensaio com termobalança realizados neste estudo, com a curva TG em azul e o negativo da curva DTG, geralmente utilizado para visualização no mesmo quadrante do gráfico, em vermelho.

Figura 4.4 – Curvas termogravimétricas típicas de ensaios não-isotérmicos em termobalança



4.5.1 Ensaios de pirólise e co-pirólise não-isotérmicos dos combustíveis individuais e das misturas

Nos ensaios de pirólise não-isotérmicos, uma massa de amostra de 20 mg foi colocada no cadinho de alumina do equipamento e a temperatura foi aumentada de 40 até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de nitrogênio de 50 mL/min. Para cada amostra foi realizado um ensaio, e o perfil de pirólise foi obtido pela primeira derivada da curva de perda de massa (DTG).

Os parâmetros do perfil de pirólise analisados correspondem a temperatura inicial de desvolatilização (T_i) – foi considerada a temperatura em que há a aceleração da taxa de perda de massa (CARPENTER e SKORUPSKA, 1993); a(s) temperatura(s) máxima(s) ($T_{máx}$) onde foram encontrada(s) a(s) maior(es) taxa(s) de perda de massa ($DTG_{máx}$); e ainda foi determinado os percentuais de voláteis liberados durante as principais regiões de degradação dos combustíveis ($VM_{liberados}$) (FERNÁNDEZ, BARRIOCANAL e DÍAZ-FAES, 2015).

Estes ensaios foram feitos para identificação das principais zonas de desvolatilização para cada um dos combustíveis individuais e para avaliar se houve alguma diferença significativa no comportamento de pirólise do carvão quando misturado com certos percentuais de pneus inservíveis com diferentes composições. Desta forma, as curvas poderiam servir como informações auxiliares para entender o comportamento de combustão quando em atmosfera reativas.

4.5.2 Ensaios de combustão e co-combustão não-isotérmicos dos combustíveis individuais e misturas

Os ensaios de combustão tiveram como objetivos principais a identificação dos perfis de combustibilidade de cada um dos combustíveis individuais de suas misturas, determinação de parâmetros de reatividade e dos graus de conversão dos combustíveis individuais e suas misturas, a avaliação o efeito da faixa granulométrica e do tipo de amostra de pneu inservível no comportamento de combustão do pneu inservível, e por fim, avaliação do efeito do percentual em massa e do tipo de amostra de pneu inservível no comportamento de combustão do carvão mineral quando misturados.

Nos ensaios, uma massa de amostra de 20 mg foi colocada no cadinho de alumina do equipamento e a temperatura foi aumentada de 40 até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e vazão de ar de 100 mL/min. Para cada amostra foram realizados no mínimo dois ensaios.

A partir dos perfis de combustão, foi determinado a reatividade, ou taxa de reação aparente, que mede o consumo de reagente em função do tempo de reação. Essa taxa

foi determinada para cada ponto ao longo da temperatura através da Equação 4.1 (OLLERO, SERRERA, *et al.*, 2002)

$$R = -\frac{1}{w_0} \left(\frac{dw}{dt} \right) \quad (4.1)$$

Onde w_0 é a massa inicial isenta de cinzas e $\frac{dw}{dt}$ é a variação da perda de massa no instante de tempo t .

Dessa forma, os perfis de combustão permitiram avaliar a combustibilidade dos carvões, dos pneus e de suas misturas através de três parâmetros característicos:

- Temperatura inicial de combustão (T_i) – corresponde a temperatura de ignição dos combustíveis. Ela foi considerada no trabalho a temperatura em que a taxa de reação corresponde à 1/5 da taxa máxima (ALONSO, BORREGO, *et al.*, 2001).
- Temperatura de pico ou de máxima reação (T_p) - corresponde às temperaturas de máxima taxa de reação. No trabalho elas foram tomadas como indicativas da combustibilidade do combustível. Baseado no comportamento mais conhecido de carvões, quanto menor esta temperatura, mais reativo é considerado o combustível (NITTLETON e STIRLING, 1971). No caso das amostras de pneus inservíveis, o combustível pode apresentar mais de uma região com diferentes temperaturas de pico devido às distintas etapas de combustão do pneu referentes à combustão dos componentes básicos, do conteúdo polimérico (borrachas) e do negro de fumo (ATAL e LEVANDIS, 1995).
- Taxa máxima de reação ou reatividade máxima ($R_{m\acute{a}x}$) - corresponde à reatividade máxima encontrada para o comportamento de combustão do combustível. Devido ao caráter mais intrínseco e aparente da reatividade, ela não foi utilizada como indicativo de combustibilidade no trabalho. Porém, a reatividade máxima é um bom parâmetro para inferir comportamentos de interação entre combustíveis (LI, MA, *et al.*, 2006), principalmente para combustíveis compostos por várias regiões de combustão, como é o caso dos pneus inservíveis.
- Temperatura final de combustão ou temperatura de *burnout* (T_f) - temperatura relacionada à completa combustão, determinada quando a taxa de perda de

massa (DTG) é menor que 1%/min. (MORGAN, ROBERTSON e UNSWORTH, 1986).

Além das temperaturas características, também foi utilizado o perfil de combustão para avaliar o grau de conversão dos combustíveis e suas misturas em determinadas temperaturas ao longo do seu processo de aquecimento. O grau de conversão foi definida como o percentual de contribuição na combustão já realizada até aquela temperatura, e é um parâmetro bastante utilizado nos estudos em TGA sobre a injeção de carvões misturado com materiais poliméricos em PCI, incluindo pneus inservíveis (ZHANG, REN, *et al.*, 2012a) (YAN, ZHANG, *et al.*, 2015). Espera-se que haja aumento do grau de conversão nas temperaturas avaliadas a partir da adição de combustíveis poliméricos ricos em material volátil que melhorem o comportamento de combustão do carvão pulverizado. Portanto, ela também foi definida no estudo como um indicativo de combustibilidade das amostras estudadas.

O grau de conversão foi calculado pela Equação 4.2:

$$\text{Grau de conversão (\%)} = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \times 100 \quad (4.2)$$

Sendo m_0 a massa inicial utilizada, m_i a massa medida em determinada temperatura, e m_f é a massa final após a combustão. As temperaturas escolhidas foram de 500, 600 e 700°C, pois representam com certa precisão, respectivamente, o momento anterior, durante e após a combustão do *char* do carvão mineral, identificados nos ensaios e que geralmente são utilizados em testes que avaliam a combustibilidade de misturas entre carvões e pneus para PCI em TGA (ZHANG, REN, *et al.*, 2012a) (YAN, ZHANG, *et al.*, 2015).

4.6.2.1 – Método estatístico – Anova Two-Way

Para avaliar os efeitos das variáveis de estudo (granulometria dos pneus, tipo de amostra de pneu, composição do pneu na mistura) sobre as variáveis de resposta (temperaturas de pico, taxas máximas de reatividade, graus de conversão) foi adotada a

metodologia estatística da tabela ANOVA - *Two Way* com repetição, que foi aplicada utilizando software Excel 2021 e confirmado utilizando software Minitab 19. Este método pode ser encontrado em diferentes literaturas de estatística, e para este trabalho foi utilizado Ribeiro e Caten (2000) e Neto *et al.* (2010).

De acordo com o método, é determinado as variáveis de estudo e a variável de resposta na qual deseja avaliar o efeito. Após, calcula-se dois parâmetros, chamados de fator F e valor-p, e a partir deles é identificado se existe diferenças significativas das variáveis de resposta através da variação em níveis de uma variável de estudo, chamadas de efeitos principais. No caso da análise de mais de uma variável de estudo, é identificado também se existe diferença significativa das variáveis de resposta pela variação do produto das variáveis de estudo, chamada de efeito de interação. Se o teste F calculado for maior que o tabelado para um certo grau de significância, há diferença significativa entre os valores do parâmetro em questão dentro do grau. Quando as diferenças foram significativas, foi efetuado também uma comparação múltipla de médias para verificar entre quais níveis da variável houve diferenças significativas. A diferença será significativa se ela for maior que o limite de decisão L_d , determinado como 3 vezes o desvio padrão das médias ($S_{\bar{y}}$). Para o trabalho foi utilizado um grau de significância de 95%. Nos gráficos apresentados no capítulo de resultados e discussão, houve classificação por grupos estatísticos (A, B, C, D e E) para melhor observar as diferenças entre os resultados. Grupos iguais correspondem resultados estatisticamente iguais, sem diferenças significativas entre eles. Grupos distintos representam resultados estatisticamente diferentes, com diferenças significativas entre eles. Os resultados estatísticos completos estão apresentados no Apêndice D.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização e dos ensaios termogravimétricos. Os resultados foram divididos em função da matéria-prima estudada. Na primeira parte, os resultados referem-se aos combustíveis individuais (carvão mineral e pneus inservíveis); na segunda parte, referem-se às misturas de carvão e pneus inservíveis.

A primeira parte inicia apresentando a seleção das amostras de pneus inservíveis utilizados no trabalho, seguido das análises de caracterização, os ensaios de pirólise e os ensaios de combustão dos combustíveis individuais. Na segunda parte, são discutidos os resultados encontrados para todas as análises de caracterização envolvendo as misturas, e por fim discutidos os ensaios de co-pirólise e co-combustão, onde também é feito comparativo com os combustíveis individuais para facilitar a discussão.

A análise estatística realizada para os ensaios de combustão e co-combustão é apresentada para o caso das amostras de pneus inservíveis e das misturas, uma vez que os ensaios do carvão individual são utilizados para análise comparativa na parte da avaliação das misturas. Para fins didáticos, são apresentados apenas os gráficos onde há identificação de efeitos significativos. Demais resultados referentes à análise estatística são encontrados no Apêndice D.

5.1 COMBUSTÍVEIS INDIVIDUAIS

5.1.1 Seleção das amostras de pneus inservíveis

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da análise imediata realizada para as amostras de pneus inservíveis fornecidas pela empresa de reciclagem, com dados de média e desvio padrão para cada propriedade.

Tabela 5.1 – Caracterização química dos lotes de pneus inservíveis recebidos pela empresa de reciclagem.

Lotes - Pneu Inservível	Análise imediata, %				Lotes - Pneu Inservível	Análise imediata, %			
	U	Cz (bs)	MV (bs)	Cfixo (bs)		U	Cz (bs)	MV (bs)	Cfixo (bs)
1	1,23	15,58	60,13	24,29	11	1,56	14,10	61,08	24,82
2	1,15	14,22	60,93	24,85	12	1,61	14,89	60,81	24,30
3	1,18	14,33	61,03	24,64	13	1,75	14,19	61,01	24,80
4	1,38	19,30	58,61	22,09	14	1,46	12,86	62,14	25,01
5	0,97	14,49	61,15	24,36	15	1,41	14,72	61,47	23,82
6	1,09	18,19	60,01	21,80	16	1,67	14,45	61,08	24,47
7	1,24	12,70	61,42	25,88	17	1,50	13,37	61,98	24,65
8	1,59	14,25	61,00	24,75	18	1,59	16,71	60,28	23,02
9	1,39	13,70	61,30	25,00	19	1,44	12,87	61,12	26,01
10	1,61	16,02	60,41	23,57	20	1,65	15,00	60,59	24,41
MÉDIA, %	1,42	14,80	60,88	24,33					
DESVIO P.	0,22	1,70	0,76	1,06					

U - Teor de umidade; Cz - Teor de cinzas; MV - Teor de material volátil; Cfixo - Teor de carbono fixo (por diferença); bs - base seca

As amostras de todos os lotes apresentaram teores de umidade, de matéria volátil e de carbono fixo dentro da faixa encontrada na literatura (MARTINEZ, PUY, *et al.*, 2013), mas a média do teor de cinzas (14,80%) foi mais alta do que a média tradicionalmente encontrada em trabalhos, mesmo não sendo raro teores elevados (JUMA, KOREŇOVÁ, *et al.*, 2006) (ISLAM, HANIU e BEG, 2008); (KAR, 2011) (YAN, ZHANG, *et al.*, 2015). Porém, a principal informação fornecida pela tabela é que há, em maior ou menor grau, uma heterogeneidade elevada de algumas propriedades químicas entre os lotes de pneus inservíveis fornecidos.

No caso dos lotes analisados, há a presença de pneus inservíveis oriundos de pneus originais com marcas, funções e tipos distintos, não havendo uma seleção prévia a partir de critérios pré-estabelecidos. Dessa forma, acredita-se que a amostragem ou não foi bem executada, ou não houve uma homogeneização adequada dos pneus antes da amostragem em lotes, resultando em lotes não representativos do processo de reciclagem realizado.

Analisando a parte inferior da tabela, o teor de cinzas é, entre todas as propriedades avaliadas, a que apresenta o maior desvio padrão, demonstrando que os lotes dos pneus inservíveis apresentam alta heterogeneidade dessa propriedade, variando entre 12,7 e 19,3 %. Por estas razões, o teor de cinzas foi o critério escolhido

para a seleção das amostras dos dois pneus inservíveis utilizados no trabalho, a partir do critério dos extremos, para justamente avaliar o efeito do teor de cinzas em situações em que ele é máximo, selecionando a amostra com maior teor de cinzas, e em que ele é mínimo, selecionando a amostra com menor teor de cinzas. Dessa forma, foram selecionadas as amostras dos lotes 4 e 7 para a execução do trabalho, sendo denominadas, respectivamente, como amostra de pneu inservível T1_100%, de maior teor de cinzas e amostra de pneu inservível T2_100%, de menor teor de cinzas.

As próximas etapas referem-se aos ensaios de caracterização e em TGA realizado para estes dois pneus e suas misturas com carvões.

5.1.2 Caracterização química

O desempenho da combustão de um carvão no processo de injeção em altos-fornos depende, além das condições operacionais de combustão e das características da lança de combustão, das suas propriedades químicas e físicas (HUTNY, LEE e PRICE, 1991).

A Tabela 5.2 apresenta os dados referentes às propriedades químicas obtidos pela análise imediata e pela análise elementar para os combustíveis individuais.

Tabela 5.2 - Caracterização química dos combustíveis individuais utilizados no estudo

Amostra	Análise imediata, %				Análise elementar, % (bsic)					Poder calorífico superior (kcal/kg)
	U	Cz (bs)	MV (bs)	C _{fixo} (bs)	C	H	N	S	O	
BV_100%	1,64	9,04	15,58	75,39	93,4	4,33	1,74	0,34	0,2	7598 (31,812 MJ/kg)
T1_100%	1,38	19,30	58,61	22,09	84,39	7,55	0,50	2,48	5,08	7233 (30,282 MJ/kg)
T2_100%	1,24	12,70	61,42	25,88	88,76	7,96	0,52	2,44	0,33	8068 (33,780 MJ/kg)

U - Teor de umidade; Cz - Teor de cinzas; MV - Teor de material volátil; C_{fixo} - Teor de carbono fixo (por diferença); C - teor carbono; H - teor de hidrogênio; S - enxofre total; O - teor de oxigênio (por diferença); bs - base seca; bsic - base seca isenta de cinzas

O carvão apresentou um teor de voláteis de 15,58% em base seca, referente à 17,13% em base seca isenta de cinzas. Quando é analisado as amostras de pneus inservíveis, ambos apresentaram teores de voláteis quatro vezes superior ao do carvão,

devido à alta concentração de borrachas e mistura de borrachas relativamente mais leves encontradas nas suas estruturas orgânicas.

Como já esperado, as amostras de pneus inservíveis T1_100% e T2_100% apresentaram teores de umidade inferiores ao do carvão mineral BV_100%, devido ao fato de os pneus originais, independentemente de suas especificações, serem produtos industriais que já são produzidos com baixos teores de umidade.

O teor de cinzas do carvão foi próximo de 9% em base seca, abaixo dos 10% indicado como limite para o uso em PCI. O excesso de cinzas gera a redução de eficiência de combustão e da eficiência térmica do alto-forno, graças a sua maior capacidade térmica e à formação de uma camada de cinzas fundidas sobre a superfície do *char* gerado. Não há, porém, uma associação direta entre teor de cinzas e *rank* (FERNANDES, MERGUEL e SÁNCHEZ, 2002). Uma vez que apresenta uma reduzida quantidade de matéria de origem inorgânica, o carvão estudado também possui maior disponibilidade de matéria orgânica para combustão por kg de material injetado, tendendo a favorecer a taxa de substituição de coque quando considerada a injeção deste carvão.

Entretanto, ambas amostras de pneus inservíveis apresentaram elevados teores de cinzas quando comparados ao do carvão, sendo superiores ao limite máximo recomendado para injeção. Isto pode ser justificado pela presença significativa de malha metálica e de tecidos encontradas nos pneus inservíveis dos lotes selecionados. Elevados teores também pode explicar o baixo teor de carbono fixo, que corresponde à fração orgânica mais resistente do pneu, quase totalmente associado à presença do negro de fumo, que além de estar mais reduzida quando comparado a pneus com menores teores de cinzas (MARTINEZ, PUY, *et al.*, 2013), ainda apresenta uma fração orgânica que desvolatiliza durante o aquecimento (ATAL e LEVANDIS, 1995).

Comparando os dois pneus inservíveis, a amostra T1_100% apresentou maior teor de cinzas do que T2_100%, conforme já era esperado devido aos diferentes graus de material inorgânico associado. Da mesma forma como ocorre com carvões, acredita-se que o maior teor de cinzas de T1_100% explique o menor teor de carbono fixo e de matéria volátil quando comparado ao seu semelhante de menor teor de cinzas.

A análise elementar revelou um elevado percentual de teor de carbono para o carvão mineral, acima de 90%, e um baixo teor de hidrogênio, próximo de 4%, quando comparado com carvões alto-voláteis, que tendem a apresentar baixa composição de carbono e alta composição de hidrogênio devido ao elevado teor de voláteis e baixo *rank* (CARPENTER, 2006). Em relação às amostras de pneus inservíveis, a análise revelou que ambos apresentaram um maior teor de hidrogênio em relação ao BV_100%, que pode ser justificado pelo maior teor de voláteis dos combustíveis. Além disso, as amostras de pneus inservíveis apresentaram níveis relativamente inferiores de carbono, mas ainda assim elevados quando comparados a outros combustíveis (CAMPOS, NOVACK e ASSIS, 2019), incluindo alguns carvões alto voláteis (FRAGOSO, 2019). Por mais que elevados teores de carbono tenha relação com maior poder calorífico e maior taxa de substituição, baixos teores de hidrogênio podem dificultar aspectos físicos relacionados a densidade do gás e a pressão na área de combustão, uma vez que menores teores de hidrogênio diminuem a concentração de H₂, que é um gás menos denso. Este gás também é um redutor com maior eficiência energética do que o CO devido ao fato de sua reação de redução do minério de ferro ser menos endotérmica, garantido uma maior economia de energia e maior taxa de reação.

As amostras de pneus também apresentaram teores inferiores de nitrogênio quando comparados ao do carvão o que sugere que a sua combustão em misturas com carvões pode resultar em menores níveis de emissão de NO_x, semelhante como ocorre com a combustão de biomassas (SPLIETHOFF e HEIN, 1998). Porém é importante destacar o alto teor de enxofre dos pneus inservíveis, oriundos do processo de vulcanização. Segundo Riley (2007), ao se tratar de carvões, o enxofre pode estar presente como constituinte da matéria orgânica, como sulfetos inorgânicos (principalmente pirita e marcassita) e sulfatos inorgânicos. Mesmo que as condições no interior do alto-forno serem favoráveis à dessulfuração, uma pequena parte ainda é incorporada ao gusa. Com a injeção de pneus inservíveis, o balanço de enxofre entrando no alto-forno seria superior. Dessa forma, a adequação da composição do gusa em relação ao enxofre pode demandar custos adicionais no processo, além de gerar um aumento significativo nas emissões de SO₂, como também gerar problemas na própria injeção em altos-fornos, como aumento do custo de dessulfuração, aumento da

fragilidade do aço, do volume de escória e de sua basicidade. Nos altos-fornos brasileiros, o teor máximo permitido é 0,8%. O enxofre total do carvão mineral foi abaixo do limite, garantindo um menor custo com processo de dessulfuração posterior, além de poder permitir uma margem razoável de acréscimo de pneus inservíveis em misturas, que são combustíveis mais sulfurizados. Assim, a caracterização química dos dois pneus inservíveis individualmente já indica que nenhum deles é indicado para a injeção pura nos altos-fornos, mas demonstra potencial na sua injeção desde que utilizado em misturas com carvões de baixo teor de enxofre.

Em relação aos poderes caloríficos, o carvão mineral, cujo teor de carbono elementar é acima de 90%, apresentou PCS elevado quando comparado à carvões minerais alto voláteis (FRAGOSO, 2019); (LIMA, FRAGOSO, *et al.*, 2021). Isto está associado ao seu alto grau de carbonificação. Já as amostras de pneus inservíveis apresentaram PCS's tipicamente encontrados para o combustível na literatura (TILLMAN e HARDING, 2004); (DOURADO, RABELO, *et al.*, 2018), superiores à maioria dos materiais residuais orgânicos (ZHANG, REN, *et al.*, 2012a); (CAMPOS, NOVACK e ASSIS, 2019) devido principalmente aos seus altos teores de carbono e altos teores de voláteis. Comparando com as amostras de pneus inservíveis, o carvão mineral possui um PCS intermediário, podendo ser justificado pelas diferenças entre o teor de cinzas das amostras de pneus. A amostra de pneu T2_100%, menos metalizada, apresenta maior quantidade de matéria orgânica, maior teor de carbono e maior teor de voláteis comparado à T1_100%, indicando que a sua composição mais polimérica é também mais energética, sendo um aspecto favorável para a injeção.

5.1.3 Análise petrográfica do carvão mineral

A Tabela 5.3 apresenta a composição petrográfica do carvão mineral utilizado neste estudo, com os respectivos teores de macerais, matéria mineral e refletância média.

Tabela 5.3 - Composição petrográfica e dados de refletância do carvão mineral (BV_100%) utilizado neste estudo

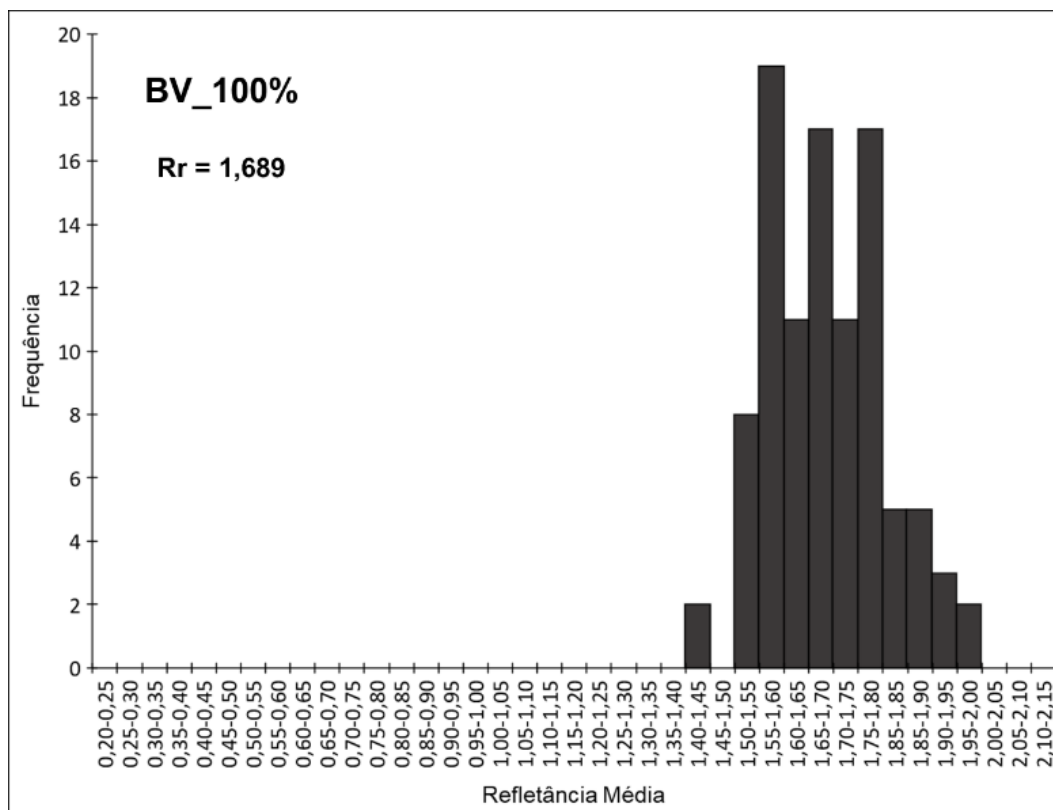
Vitrinita, % , imm	63,61
Liptinita, % , imm	-
Inertinita, % , imm	36,39
MM, %	19,20
Rr, %	1,69
Classificação	LBV

MM – Matéria Mineral; Rr – Refletância média da vitrinita; imm – base isenta de matéria mineral; LBV - *Low Betuminous Volatile*

De acordo com a classificação da ASTM D388, este carvão é classificado como betuminoso baixo-volátil, sendo considerado um carvão de alto *rank*, o carvão BV_100% é um carvão betuminoso baixo volátil (classificação LBV) que apresenta uma alta refletância de vitrinita, típico de carvões de seu *rank*, uma vez que a refletância desse maceral é indicador do grau de carbonificação do carvão. O carvão não apresentou liptinita na sua composição maceral, tipicamente de carvões com baixo teor de voláteis. Também apresentou moderado teor de vitrinita e alto teor de inertinita quando comparado à carvões baixo voláteis.

A Figura 5.1 apresenta o histograma de refletância da vitrinita das populações que compõem o carvão estudado.

Figura 5.1 – Histograma de refletância da vitrinita do carvão mineral (BV_100%) utilizado neste estudo

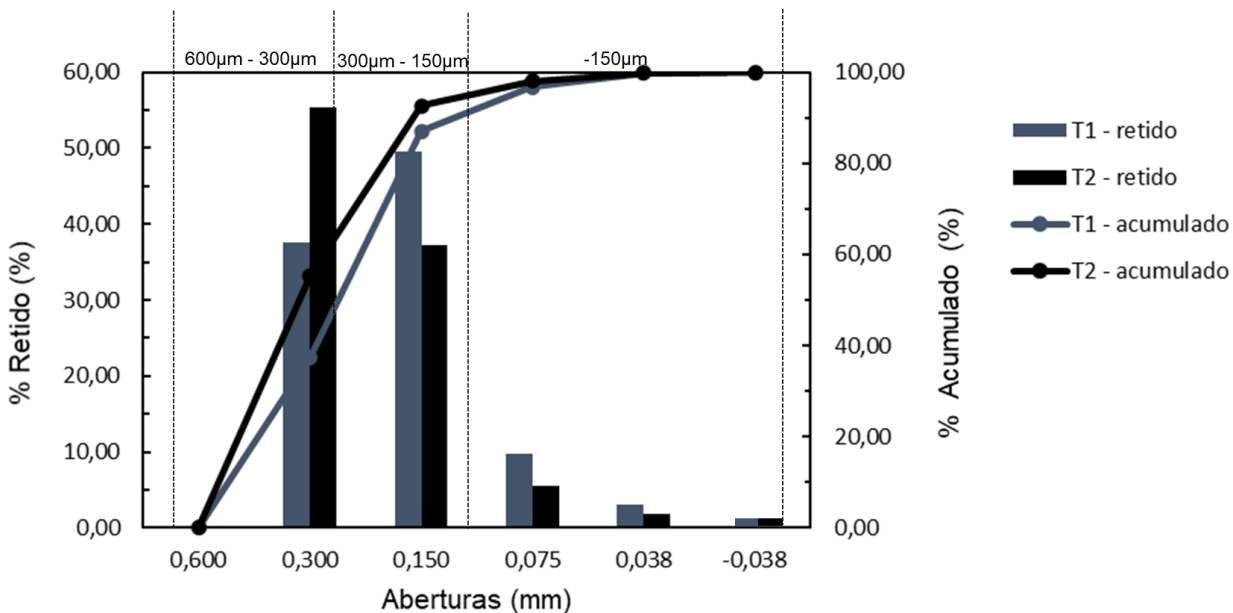


A partir da figura ainda é possível observar que o carvão apresenta um comportamento unimodal, ou seja, apresenta populações de vitrinitas com valores próximos em um intervalo relativamente curto, com refletâncias que variam de 1,40 a 2,00%. Dessa forma, é possível concluir que o carvão estudado não se refere à mistura de carvões, e sim a um carvão individual, com alta homogeneidade de sua composição maceral.

5.1.4 Caracterização física das faixas granulométricas das amostras de pneus inservíveis

A Figura 5.2 apresenta a distribuição granulométrica das duas amostras de pneus inservíveis utilizados no estudo. Ambas as amostras apresentaram todas as partículas inferiores a 600 μm , e foi identificada três faixas predominantes que as constituem (600-300 μm ; 300-150 μm ; abaixo de 150 μm).

Figura 5.2 – Distribuição granulométrica e identificação das faixas predominantes das amostras de pneus inservíveis selecionadas para o estudo



A Tabela 5.4 apresenta o percentual retido e a caracterização química feita por análise imediata de cada uma das faixas predominantes, com a inclusão das amostras originais T1_100% e T2_100%, que são rerepresentadas para facilitar a discussão.

Tabela 5.4 – Percentual retido e caracterização química das faixas granulométricas das amostras de pneus inservíveis selecionadas para o estudo

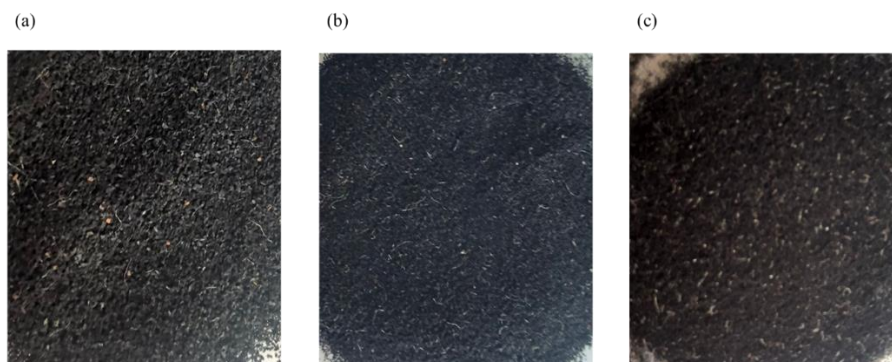
Faixas Granulométricas	Percentual retido, %	Análise imediata, %			
		U	Cz (bs)	MV (bs)	Cfixo (bs)
T1_600 (T1_100%)	100,00	1,38	19,30	58,61	22,09
T1_600_300	37,50	1,30	12,35	61,26	26,39
T1_300_150	49,57	1,44	16,89	59,08	24,03
T1_150	12,93	1,71	36,98	53,00	10,02
T1_600 (T2_100%)	100,00	1,24	12,70	61,42	25,88
T2_600_300	55,29	1,34	9,43	62,72	27,85
T2_300_150	37,25	1,38	12,62	61,30	26,08
T2_150	7,46	1,57	24,14	58,18	17,68

U - Teor de umidade; Cz - Teor de cinzas; MV - Teor de material volátil; Cfixo - Teor de carbono fixo (por diferença); bs - base seca

A análise imediata indica que as faixas granulométricas apresentaram composição química distintas entre si. Houve um aumento do teor de cinzas e uma diminuição do teor de voláteis e de carbono fixo com a diminuição do tamanho da partícula para ambas as amostras. Isto indica que as faixas menores tendem a concentrar maior parte da malha metálica e dos tecidos do pneu, explicando o maior teor de material inorgânico, enquanto as faixas maiores são mais ricas em borrachas e negro de fumo, corroborando, respectivamente, com a maior quantidade de voláteis e de carbono residual identificadas nas etapas da análise. Uma das justificativas dessa diferença está associada à maior resistência de corte que o material de origem orgânica do pneu (principalmente o negro de fumo) apresenta em relação ao material metálico e têxtil (TILLMAN e HARDING, 2004). Outra justificativa é que, devido às malhas serem inseridas na região interna do pneu, é mais fácil ao material de origem inorgânica estar intrinsecamente ligado ao conteúdo orgânico quando está em dimensões reduzidas.

A Figura 5.3 apresenta imagens das faixas granulométrica de um dos pneus inservíveis, obtidas em lentes eletrônica, para comparação.

Figura 5.3 – Faixas granulométricas predominantes do pneu T1_100%: (a) 600-300 μm ; (b) 300-150 μm ; (c) <150 μm



Analisando a figura, é possível perceber que na imagem das partículas menores que 150 μm , a malha metálica e a cobertura têxtil aparecem mais “imersos” dentro da estrutura polimérica, diferente do que ocorre em tamanhos pulverizados maiores, em que as malhas estão mais soltas em pedaços maiores, se encontrando mais facilmente dissociadas da borracha. Dessa forma, processos de separação magnética e dos tecidos podem ser mais efetivos para partículas maiores do que para partículas menores, afetando diretamente a sua composição de origem inorgânica após sua passagem pela rota de reciclagem.

Comparando os dois pneus, todas as faixas granulométricas de T1_100% apresentaram maior teor de cinzas e menores teores de voláteis e de carbono fixo do que as respectivas faixas de T2_100%, indicando que em cada faixa granulométrica os dois pneus apresentam uma predominância de componentes diferentes na sua composição. Isto confirma que o maior teor de cinzas deste pneu pode ser justificado pelas características distintas dos pneus originais dos dois lotes, onde possivelmente a amostra T1_100% é constituído de pneus de marcas, tipos e funções que apresentam maiores conteúdo de malha metálica e tecidos do que os pneus que originaram a amostra T2_100%, sendo estes mais ricos em borracha.

A análise granulométrica também revela que há uma distribuição distinta de cada uma das faixas predominantes para os dois pneus inservíveis, indicando uma diferença nas influências de cada faixa na composição das amostras originais. Dessa forma, a diferença da distribuição também pode ser justificada por diferenças no processo de

corde, pulverização e de separação pelo qual cada pneu passou. A amostra T1_100% apresentou uma maior influência das faixas predominantes menores, 150 μm (12,95%) e a de 300-150 μm (49,57%), que foi a de maior percentual em massa. Para este pneu, portanto, prevaleceu os materiais com o corte mais fino, com menor resistência à pulverização, como as malhas metálicas e têxteis. Já T2_100% apresentou maior influência da faixa de tamanho superior, de 600-300 μm , com mais da metade da amostra nesta faixa (55,69%), indicando que houve uma maior dificuldade de realizar o corte e a pulverização devido à maior presença do conteúdo orgânico do pneu, principalmente do negro de fumo, que apresenta alta resistência de corte (TILLMAN e HARDING, 2004).

5.1.5 Caracterização das cinzas

A Tabela 5.5 apresenta a composição das cinzas do carvão mineral e das amostras de pneus inservíveis estudados no trabalho.

Tabela 5.5 - Componentes majoritários das cinzas dos combustíveis individuais

Componente	Composição nas cinzas, %			Composição na amostra, %		
	BV_100%	T1_100%	T2_100%	BV_100%	T1_100%	T2_100%
SiO ₂	44,20	7,15	10,92	4,00	1,38	1,39
Al ₂ O ₃	29,07	0,96	0,85	2,63	0,18	0,11
Fe ₂ O ₃	7,99	64,78	48,17	0,72	12,50	6,12
ZnO	-	21,66	33,41	-	4,18	4,24
MgO	1,82	-	-	0,16	-	-
MnO	0,09	0,44	0,25	0,01	0,08	0,03
CaO	5,39	1,53	1,95	0,49	0,30	0,25
K ₂ O	1,00	0,47	0,60	0,09	0,09	0,08
Co ₂ O ₃	-	0,33	0,53	-	0,06	0,07
P ₂ O ₅	2,38	0,24	0,35	0,22	0,05	0,04
TiO ₂	1,61	0,38	-	0,15	0,07	-
SO ₃	2,57	1,11	1,77	0,23	0,21	0,22
CuO	-	0,95	1,20	-	0,18	0,15
Perda ao fogo	2,94	-	-	-	-	-
Álcalis*	0,10	0,09	0,08	0,01	0,02	0,01
Fósforo**	0,23	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01
Basicidade***	0,20	3,40	1,80	0,20	3,40	1,80

*Representa o teor de álcalis (K₂O + Na₂O) no carvão em (%);**Representa o teor de fósforo (P₂O₅) no carvão em (%);***Razão entre a soma da fração molar dos óxidos básicos (Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O e Na₂O) e a soma da fração molar dos óxidos ácidos (Al₂O₃ e SiO₂)

Avaliando a tabela acima, as cinzas do carvão são majoritariamente compostas pelos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO , que, segundo Riley (2007), são os componentes tipicamente encontrados em maior quantidade nas cinzas de carvões. A basicidade das cinzas, obtida a partir da razão entre a soma da fração molar dos óxidos básicos com a soma da fração molar dos óxidos ácidos, foi de 0,20, indicando que as cinzas são ácidas, com uma sobreposição em massa de cinco vezes de SiO_2 e Al_2O_3 em relação aos outros óxidos.

Em contrapartida, os componentes majoritários das duas amostras de pneus inservíveis foram óxidos metálicos, como o de ferro e de zinco. A elevada presença de hematita (Fe_2O_3) nas cinzas é bem coerente com a natureza dos pneus inservíveis já descritas, pois está associada à alta composição de malha metálica dos dois pneus, composta principalmente por aço, que é uma liga metálica rica em ferro, podendo chegar até 70% da matéria inorgânica de pneus descartados (PAVLOVICH, SOLOVYOVA e STRAKHOV, 2017).

Já a alta presença do ZnO deve-se à atuação do mesmo como ativador na formação de ligações cruzadas utilizado no processo de vulcanização da borracha (PERES, 2006); (SALMAZO, 2011). Ele reage com a maioria dos aceleradores para formar o zinco altamente reativo, gerando um composto de coordenação de zinco com os diferentes aditivos, aumentando a eficiência de reticulação das borrachas, principalmente borracha natural NR (MORESCO, 2013), além de melhorar a resistência à abrasão à ação dinâmica (HEIDEMAN, 2004). A amostra T2_100% apresentou um maior teor de ZnO , que pode estar relacionado à maior presença da fração orgânica, principalmente borracha vulcanizada. O alto teor de zinco é um aspecto negativo para a injeção de pneus inservíveis, visto que o potencial de geração de gases rico em zinco aumenta consideravelmente. A emissão, por sua vez, corresponde a um grave problema ambiental, uma vez que distribui a concentração de zinco metálico e seus derivados ao longo do planeta, aumentando sua biodisponibilidade excessiva e sua toxicidade, levando a biocontaminação de lençóis d'águas, solos, flora, fauna que constitui diversos ecossistemas. No alto-forno, o zinco representa um problema durante o processo metalúrgico, pois na forma de óxidos e sulfetos, ele pode gerar danificações nos

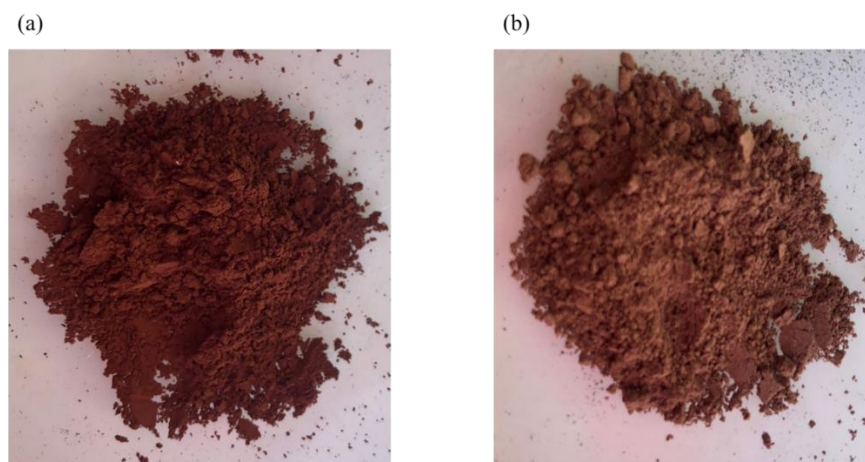
refratários e as paredes do forno (VERES, LOVÁS, *et al.*, 2012). Alguns estudos dos efeitos do uso de pneus inservíveis em misturas para coqueificação em relação à quantidade residual e emissão de elementos metálicos limitaram a concentração de pneus justamente pela elevação da quantidade de zinco metálico e suas emissões (FERNÁNDEZ, BARRIOCANAL e DÍAZ-FAES, 2015).

As amostras de pneus também apresentaram teores elevados de SiO_2 , que está associado principalmente à presença de tecidos de reforço para borracha (ZHANG, WANG, *et al.*, 2016). A baixa composição de SO_3 das cinzas indica que há uma presença bem inferior de enxofre na fração inorgânica dos pneus quando comparado à fração orgânica, indicando que a maior parte desse elemento está associado à borracha devido ao processo de vulcanização.

Em termos de basicidade, nota-se que há uma grande diferença quando comparado com as cinzas do carvão BV_100%, onde ambas as amostras de pneus apresentaram cinzas extremamente mais básicas. Isto pode ser explicado pela presença muito maior de Fe_2O_3 e ao teor muito menor de Al_2O_3 quando comparado à do carvão mineral (7,99% e 29,07%, respectivamente). Mesmo assim, os pneus inservíveis apresentaram um teor de álcalis inferior ao do carvão, devido ao baixo teor de K_2O e a ausência de óxido de sódio, o que é algo positivo no ponto de vista da operação do alto-forno, já que estes óxidos são elementos recirculantes e podem levar a formação de incrustações nas paredes do reator, degradando os refratários e o próprio coque (BABICH, GUDENAU e MAVROMMATIS, 2008); (CARPENTER, 2006). Porém, assim como o carvão, as amostras de pneus inservíveis apresentaram um teor de fósforo acima do recomendado, principalmente T2_100%, o que pode ser um problema uma vez que ele fragiliza o aço a ser produzido e não é possível de ser eliminado nas condições de atmosfera redutora na qual opera o alto-forno.

A Figura 5.4 apresenta imagens das cinzas das duas amostras de pneus inservíveis selecionadas obtidas para ensaios de caracterização, através de lupa eletrônica, para comparação.

Figura 5.4 – Cinzas das amostras de pneus inservíveis (a) T1_100% e (b) T2_100%, selecionadas para o estudo



Comparando as cinzas dos dois combustíveis residuais, é evidente pela figura que existe grandes diferença no aspecto físico das cinzas de ambos os combustíveis. O maior teor de Fe_2O_3 para T1_100% já era esperado à associação desse óxido com maior metalização do pneu. Além disso, confere uma basicidade ainda maior para este pneu. Já para T2_100%, foi revelado uma menor basicidade mesmo com maiores teores de óxidos básicos como CaO e K_2O , resultado do menor teor de hematita.

A Tabela 5.6 apresenta as temperaturas características do ensaio de fusibilidade das cinzas dos combustíveis individuais estudados.

Tabela 5.6 - Temperaturas características dos ensaios de fusibilidade de cinzas dos combustíveis individuais

Parâmetros	BV_100%	T1_100%	T2_100%
DT, °C	1332	1330	1234
ST, °C	> 1500	1425	1373
HT, °C	> 1500	1455	1421
FT, °C	> 1500	1490	1464
Int. Def., °C	>168	125	187
Int. Fus., °C	-	35	43

DT - temperatura de deformação inicial; ST - temperatura de esfera; HT - temperatura de semi-esfera; FT - temperatura de fluidez; Int. Def. - intervalo de deformação (HT - DT); Int. Fus. - Intervalo de fusão (FT - HT)

As cinzas do carvão começaram a se deformar (temperatura de deformação – DT) a partir de 1332°C. Segundo Vassilev *et al.* (1995) esta deformação é resultado das transformações de fases, reações sólido-sólido, amolecimento e fusão localizada de alguns minerais. Dentro do PCI, de forma geral, desejam-se intervalos de fusão mais curtos e altas temperaturas de fusão (GHIGGI, 2013). Porém as demais temperaturas de deformação foram todas acima do intervalo de ensaio (até 1500°C), o que pode não ser positivo ao uso no alto-forno, uma vez que o aumento de cinzas fundidas no equipamento pode gerar redução da permeabilidade do reator e aumento de impregnação nas ventaneiras, o que pode levar à formação do chamado *bird nest* (“ninho de pássaro”) na região após a zona de combustão. Mesmo iniciando o amolecimento acima de 1330°C, este carvão apresenta uma DT elevada quando comparado a outros carvões tipicamente utilizados em PCI (FRAGOSO, 2019), e o fato das temperaturas dos demais estágios de deformação ultrapassarem 1500°C indica que a deformação ocorre de forma lenta, com um intervalo de deformação maior que 168°C. Devido ao limite de operação do equipamento não foi possível calcular o seu intervalo de fusão.

Analisando as temperaturas características das cinzas para as amostras de pneus inservíveis, nota-se que todas foram inferiores às do carvão mineral. Ambas as amostras de pneus iniciaram a deformação acima de 1200°C, sendo que T1_100% apresentou uma DT muito próxima da do carvão, e T2_100% apresentou uma DT inferior ao do carvão. Isto indica que há uma propensão destes combustíveis, principalmente do T2_100%, de se depositarem no sistema de injeção se injetados sozinhos. Tais diferenças das temperaturas podem ser em partes atribuída às maiores basicidade das cinzas das amostras de pneus, uma vez que óxidos alcalinos atuam como fluxantes, reduzindo a temperatura de amolecimento. Porém, sem uma análise das fases mineralógicas das cinzas não é possível explicar por completo a razão das diferenças das temperaturas entre as cinzas dos combustíveis (VASSILEV, KITANO, *et al.*, 1995); (GHIGGI, 2013).

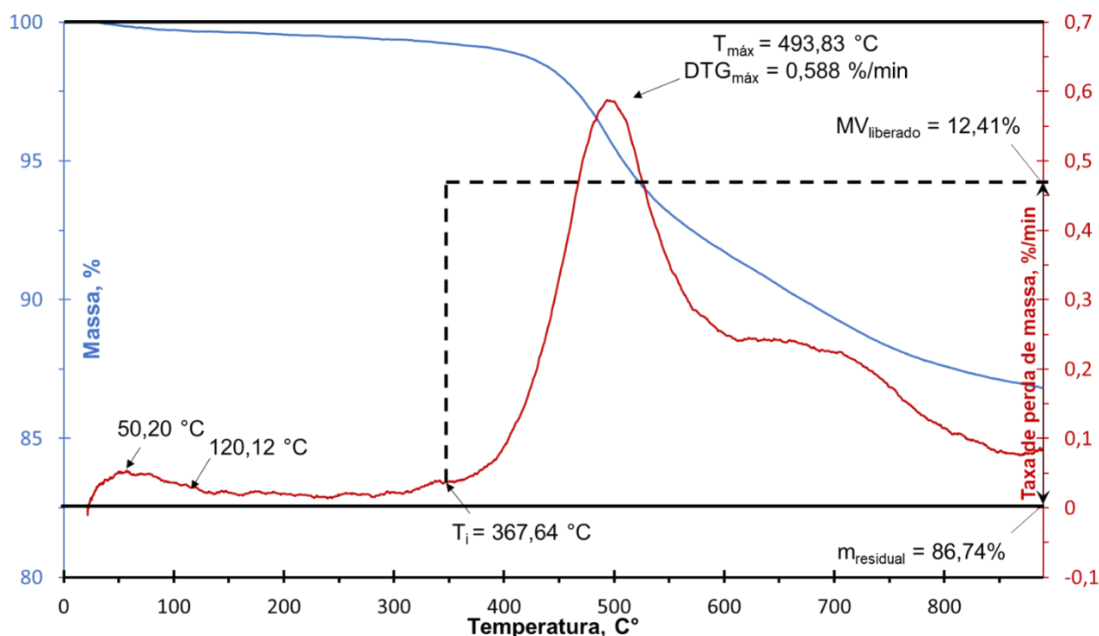
O intervalo de deformação de T1_100% é bem inferior ao intervalo do carvão. Embora não seja possível afirmar uma vez que não foi obtido o intervalo exato do carvão, possivelmente o intervalo de T2_100% também seja inferior, uma vez que a alta

proporção de hematita nas cinzas pode estar associada à uma maior redução do intervalo de deformação (VASSILEV, KITANO, *et al.*, 1995). Isto indica que as cinzas das amostras de pneus tendem a se deformar mais rapidamente que as do carvão. Entretanto, os intervalos de fusão são significativamente baixos, menores que 50°C, o que acaba sendo um fator positivo para injeção pois torna as cinzas mais fluidas e acelera a incorporação dela na escória, além de diminuir o tempo das reações de mudança de fase que podem gerar instabilidade para o alto-forno. Comparando as duas amostras de pneus inseríveis, constata-se que todas as temperaturas características de T1_100% são superiores às de T2_100%. Isto pode estar associado à maior concentração em T2_100% de elementos minoritários mas que são geralmente associados à formação de fases com baixos pontos de fusão, como K, assim como a ausência de Ti e menor teor de fósforo, geralmente associado à formação de fases de maiores pontos de fusão (BAGATINI, 2007); (VASSILEV, KITANO, *et al.*, 1995).

5.1.6 Ensaio de pirólise em TGA

A Figura 5.5 apresenta as curvas de TG/DTG obtidas nos ensaios de pirólise do carvão.

Figura 5.5 – Comportamento de pirólise do carvão mineral (BV_100%) obtidos em testes em TGA

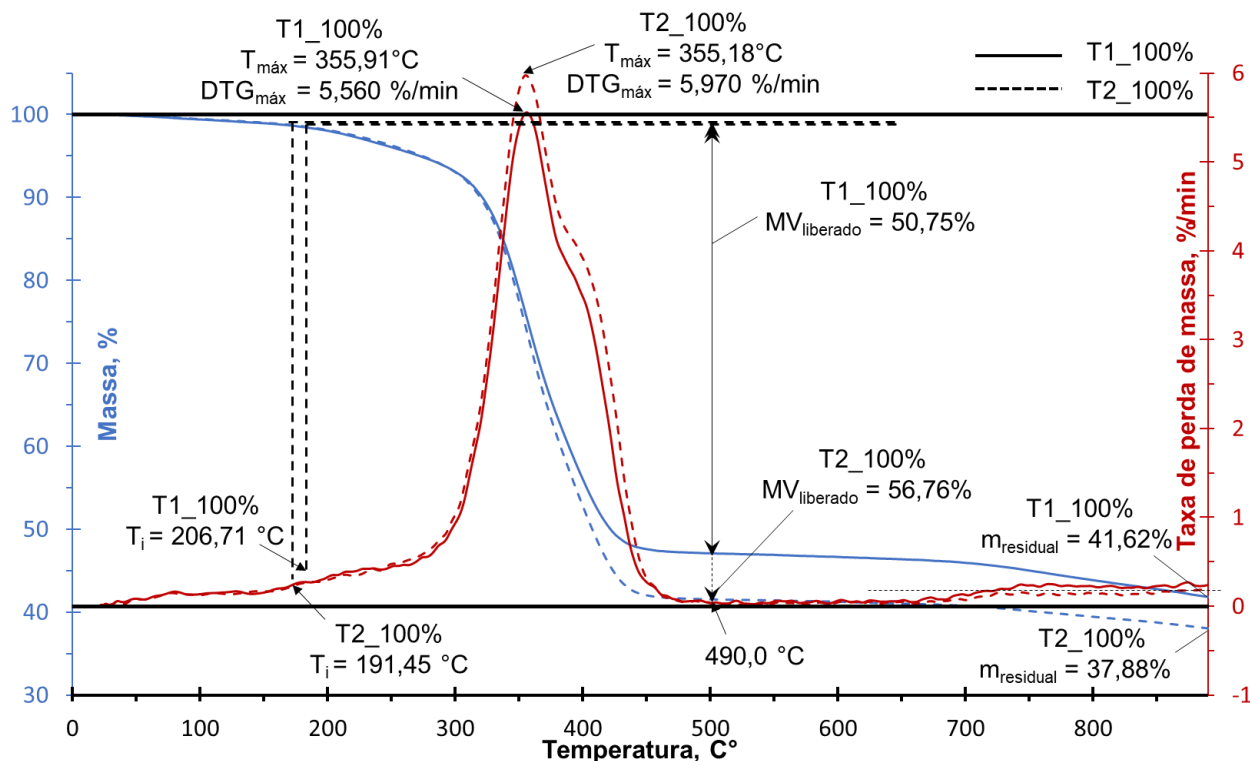


Inicialmente, até temperaturas próximas de 120°C ocorre uma leve perda de massa referente à umidade, devido à baixa umidade do carvão, sem apresentar picos elevados de perda de massa (máximo em 50°C). A partir de aproximadamente 360°C é verificado o início da perda de massa mais evidente, caracterizada pela liberação do material volátil do carvão durante a desvolatilização ($MV_{liberado}$), que correspondeu neste intervalo um valor próximo de 12% da massa total, coerente com o encontrado na análise imediata. Carvões baixo voláteis tendem a apresentar um estágio de desvolatilização mais curto e em temperaturas mais altas (CARPENTER e SKORUPSKA, 1993). Neste intervalo, espera-se que ocorra despolimerização de ligações em ponte fracas e a policondensação de anéis aromáticos, que leva à formação de voláteis primários (gases) e resíduos sólidos não voláteis (LIU, CUI, *et al.*, 2019). A temperatura máxima de pirólise do carvão ($T_{m\acute{a}x}$) é identificada em torno de 493°C, onde ocorrem as principais reações de decomposição da amostra. Após, inicia-se o período de desvolatilização secundária, onde a perda mássica é levemente mais lenta e gradativa, com taxas de perda quase constantes entre 600 e 700°C. Nas temperaturas finais do ensaio a amostra continuou reagindo, mas em taxas bem baixas e estáveis, o que pode indicar a ocorrência de uma segunda pirólise, com nova policondensação e solidificação do resíduo formado na

primeira etapa, mostrando a formação ainda em andamento do resíduo orgânico *char* do carvão ao final da análise.

A Figura 5.6 apresenta as curvas de TG/DTG obtidas nos ensaios de pirólise para as duas amostras de pneus inservíveis selecionadas.

Figura 5.6 - Comportamento de pirólise das amostras de pneus inservíveis (linhas contínuas: T1_100% e linhas tracejadas: T2_100%) obtidos em testes em TGA



Assim como no comportamento do carvão, observou-se uma perda de massa pouco expressiva até entre aproximadamente 120 e 180°C, que representa a perda de umidade dos materiais. Ambas as amostras de pneus sofreram a ignição entre 190 e 200°C e a perda de massa cessou próximos dos 490°C, sendo o intervalo correspondente à liberação do conteúdo volátil dos pneus durante a desvolatilização ($MV_{liberado}$), indicando que ambos os pneus iniciaram a degradação mais rapidamente e liberam quantidades significativamente superior de voláteis comparados às do BV_100%, em taxas muito mais elevadas, sendo, portanto, mais reativos. O período entre a temperatura de ignição e 300 °C corresponde à degradação dos componentes

básicos do pneu, de menor peso molecular (LEUNG e WANG, 1998) (CONESA, FONT, *et al.*, 1998). As taxas máximas de degradação ocorrem próximos a 355°C, quase 140°C abaixo da do carvão, confirmando a maior rapidez do desprendimento de voláteis para estes combustíveis, devido à alta presença de borrachas que são os componentes termicamente mais instáveis do pneu (MARTINEZ, PUY, *et al.*, 2013). No intervalo entre $T_{\text{máx}}$ e o final da desvolatização, ocorre a degradação dos principais componentes do pneu como os hidrocarbonetos pesados, originados da mistura das borrachas, alguns componentes mais leves do negro de fumo e alguns óleos (SILVA, 2016); (ATAL e LEVANDIS, 1995); (LEUNG e WANG, 1998). A maior taxa de perda da amostra T2_100% está associada à maior quantidade de conteúdo polimérico em relação à T1_100%, indicando a maior influência desses componentes no comportamento de pirólise. Essa maior influência pode ser evidenciada comparando os dois pneus com resultados bastante próximos para pneus constituídos quase exclusivamente de borracha encontrados nos poucos ensaios não-isotérmicos de pirólise de pneus inservíveis em TGA na literatura, em iguais taxas de aquecimento e velocidade do gás de arraste (SOUZA, 2016); (SILVA, 2016), onde foi apresentado intervalo de desvolatização e taxa de perda de massa máxima semelhantes, principalmente à T2_100%, com uma temperatura de pico levemente superior de 370°C.

Como já comentado, os pneus costumam apresentar duas áreas distintas de perda de peso durante a pirólise, uma de baixa temperatura (320 a 420 °C), associada à degradação da borracha natural (NR) e de alta temperatura (420 a 520 °C), associada à degradação das borrachas sintéticas comumente utilizadas na fabricação (SBR e BR), com a formação de produtos majoritariamente distintos. Os picos de degradação geralmente são associados aos picos de degradação das borrachas individuais (WILLIAMS e BESLER, 1995). Tal qual BV_100%, ambas as amostras de pneus apresentaram apenas um pico de desvolatização. A pequena proeminência que forma um “ombro” à direita do pico encontrado em ambas as curvas indica que, no caso destes pneus, a degradação ocorre quase que totalmente na região de menor temperatura, levando à formação predominante de xileno e dímero de isopreno (SEIDELT, MÜLLER-HAGEDORN e BOCKHORN, 2006). Isto sugere que pode haver predominância massiva da borracha NR em comparação às demais borrachas na composição das amostras de

pneus selecionadas. Também foi identificada uma área de perda de massa lenta e gradual acima de 700°C, que foram associadas à degradação de alguns óxidos mais reativos (ATAL e LEVANDIS, 1995); (SOUZA, 2016).

5.1.7 Ensaio de combustão em TGA

A Figura 5.7 apresenta as curvas de TG e do comportamento da taxa de reação em função da temperatura para o carvão mineral estudado, obtidas nos ensaios de combustão em termobalança. A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros médios obtidos das curvas.

Figura 5.7 - Comportamento de combustão do carvão mineral (BV_100%) obtidos em testes em TGA

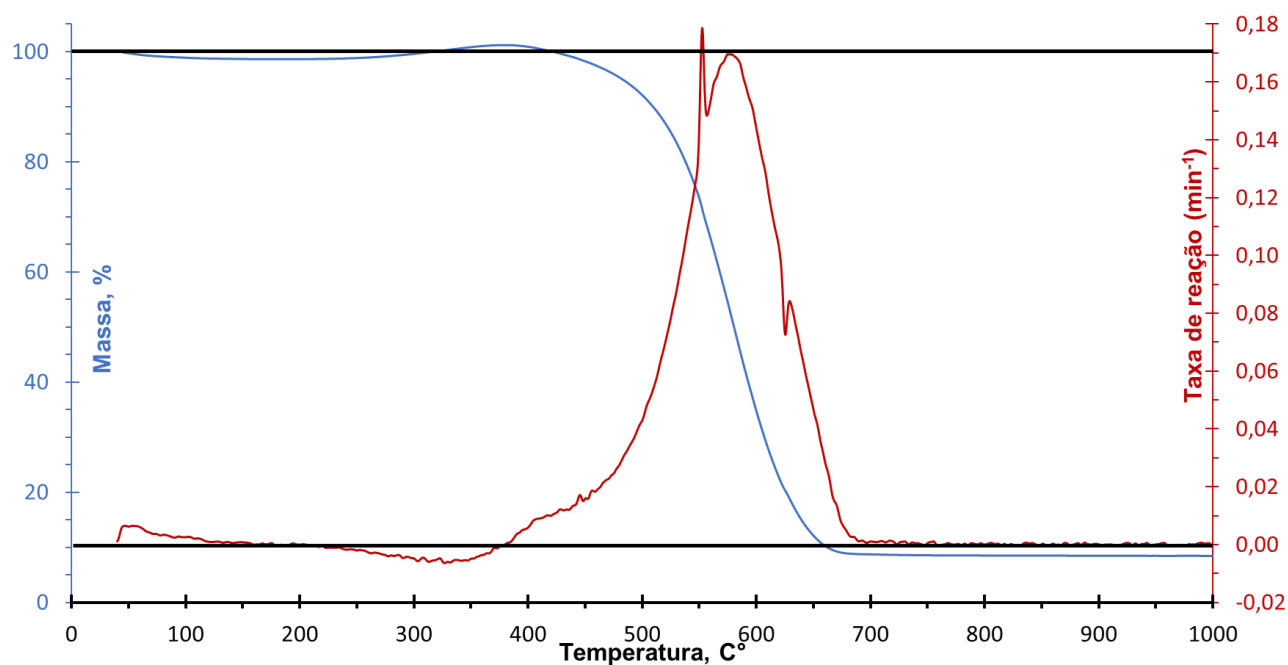


Tabela 5.7 - Principais parâmetros médios derivados das curvas do comportamento de combustão do carvão mineral obtidos em testes em TGA

T _i (°C)	T _p (°C)	R _{máx} (min ⁻¹)	T _f (°C)
487,02	576,16	0,1664	669,65

T_i - Temperatura de ignição; T_p - Temperatura de pico; R_{máx} - Taxa máxima de re Temperatura final ou de *burnout*; m_{residual} - Massa residual após combustão.

Ocorre, primeiramente, uma leve perda de massa referente à umidade, sem grandes picos, devido à baixa umidade. Logo em seguida há um aumento de massa registrado na termobalança, entre 200 e 400 °C, apresentando taxas de reação negativas. Isto pode estar associado ao fenômeno de quimissorção, onde o oxigênio, momentos antes de reagir, pode se depositar na superfície do carvão, em especial em regiões de menores poros, promovendo um aumento considerável de massa (ALONSO, BORREGO, *et al.*, 2001), enquanto penetra lentamente na estrutura carbonosa. Nesta faixa de temperatura, este efeito é bastante comum em carvões fósseis, incluindo carvões de alto *rank* (CARPENTER e SKORUPSKA, 1993) (BARBIERI, 2013) (POHLMANN, 2014).

Devido ao seu alto grau de carbonificação e baixo teor de voláteis, o carvão mineral apresentou uma temperatura de ignição próxima a 490°C, típica de carvões de seu *rank*. Altas temperaturas de ignição estão associadas à baixa combustibilidade do carvão, geralmente aumentando com o aumento do *rank* (GHETTI, 1986), indicando que sua estrutura carbonosa demora a reagir com o oxigênio presente no ar e a realizar a liberação de voláteis não-condensáveis. A região de aumento da perda de massa logo após a ignição indica a liberação e combustão dos voláteis. Na temperatura próxima de 550°C, há aceleração da perda de massa, indicando o consumo do carbono fixo, associado à combustão do *char* gerado após a liberação dos voláteis (CARPENTER e SKORUPSKA, 1993).

A temperatura de pico (T_p), onde a taxa de reação é a máxima, foi próxima 576 °C, considerada bastante elevada quando comparada à carvões de *rank* mais baixo, e também está associada à menor combustibilidade devido ao seu baixo teor de voláteis

e geração de *chars* menos reativos. Nota-se a existência de um pico à esquerda da região de maior taxa de perda de massa, que corresponde algum tipo de contaminação do carvão ou de interferência na captação de sinal da balança. Por este motivo, não foi considerado como ponto de máxima taxa de reação na análise do comportamento individual de BV_100%.

A temperatura de *burnout* (T_f) também tende a aumentar com o *rank* (CRELLING, HIPPO, *et al.*, 1992), indicando que o carvão estendeu sua combustão até próximo de 670°C, que é próxima às temperaturas de carvões de *rank* semelhantes encontradas em Barbieri (2013) e Pohlmann (2014).

A Figura 5.8 apresenta as curvas de TG e do comportamento da taxa de reação em função da temperatura para as duas amostras de pneus inservíveis selecionadas, obtidas nos ensaios de combustão. A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros obtidos das curvas.

Figura 5.8 – Perfil de combustão das amostras de pneus inservíveis (T1_100% e T2_100%) obtidos em testes em TGA

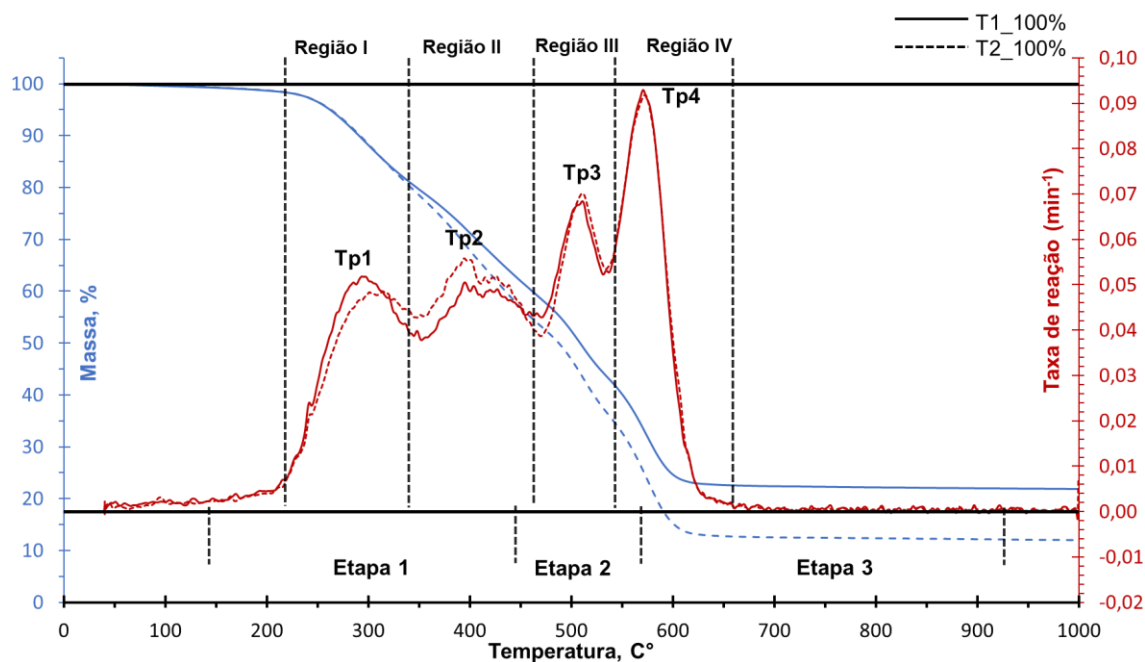


Tabela 5.8 - Principais parâmetros médios derivados das curvas do comportamento de combustão das amostras de pneus inservíveis, obtidos em testes em TGA

	T1_100%	T2_100%
Ti (°C) a	237,38	240,15
Tp1 (°C) b	289,15	317,52
Tp2 (°C) b	410,81	396,10
Tp3 (°C) b	509,39	510,93
Tp4 (°C) b	569,77	572,79
R _{máx1} (min ⁻¹) c	0,0528	0,0491
R _{máx2} (min ⁻¹) c	0,0503	0,0553
R _{máx3} (min ⁻¹) c	0,0691	0,0690
R _{máx4} (min ⁻¹) c	0,0942	0,0916
Tf (°C) d	612,88	616,10
Cz, bs (%) e	23,54	12,71

a - Temperatura de ignição; b - Temperatura de pico na região indicada; c - Taxa máxima de reação na região indicada; d - Temperatura final ou de burnout; e - Massa residual após combustão.

Para ambas as amostras de pneus inservíveis foram identificadas quatro regiões reacionais:

- *Região I* – Degradação dos componentes básicos do pneu;
- *Região II* – Desvolatilização primária do conteúdo polimérico do pneu;
- *Região III* – Desvolatilização secundária do conteúdo polimérico e formação do *char* do pneu;
- *Região IV* – Combustão do *char* de pneu.

Observou-se uma perda de massa pouco expressiva entre 120 e 180°C, referente à perda de umidade dos materiais. Diferente do carvão mineral, ambas amostras de pneus inservíveis apresentaram temperaturas de ignição muito baixas, próximas à 239°C, indicando maior rapidez dos pneus em iniciar combustão, o que pode indicar uma maior reatividade destes combustíveis comparado aos carvões de alto *rank*, devido principalmente ao maior teor de voláteis e à alta quantidade de componentes básicos e

borrachas de menores temperaturas de degradação (LI, MA, *et al.*, 2006); (PAN, JIANG, *et al.*, 2021).

Juntamente com a perda de umidade, os dois primeiros picos da curva do comportamento da taxa de reação, entre a temperatura de ignição e 400°C, já indicam uma primeira etapa de degradação do pneu inservível. Na região I, o primeiro pico, próximo à temperatura de 300°C (T_{p1}), é formado em uma área com várias pequenas elevações que são correspondentes à degradação de plastificantes, óleos, aditivos e demais componentes básicos do pneu, de menor massa molecular que são os primeiros a serem consumidos (LEUNG e WANG, 1998) (CONESA, FONT, *et al.*, 1998).

O segundo pico, próximos às temperaturas entre 380 e 400°C (T_{p2}), é correspondente à desvolatilização primária da estrutura polimérica do pneu, em que ocorre a degradação das borrachas menos resistentes, promovendo liberação de gases mais leves como CO, CO₂, H₂O, CH₄, alcanos e alcenos de 2 a 3 carbonos. Nota-se que a região II também é constituída de elevações, podendo ter o pico em posições distintas, devido ao fato de que as amostras de pneus são constituídos por diferentes quantidades de borrachas que apresentam faixas de temperaturas de degradação próprias. Espere-se que a ordem de degradação seja de acordo com a resistência, assim como ocorre no comportamento de pirólise (WILLIAMS e BESLER, 1995). Dessa forma, o processo de desvolatilização primária ocorre separadamente para cada borracha, liberando gases distintos em quantidades distintas para cada uma, em diferentes temperaturas de desvolatilização (LEUNG e WANG, 1998). A borracha natural (NR) apresenta a menor resistência devido à estrutura mais alifática e menor peso molecular (TILLMAN e HARDING, 2004), tende a degradar com maior facilidade na região II. Já as borrachas sintéticas polibutadieno (BR) e estireno-butadieno (SRB) se desvolatilizam em menor quantidade devido à maior resistência (WILLIAMS e BESLER, 1995).

O terceiro pico corresponde à uma segunda etapa de desvolatilização dos pneus inservíveis, próximo à 500°C (T_{p3}), onde ocorre a desvolatilização secundária da estrutura polimérica, na região III. Nesta etapa ocorre, em menor grau, a degradação de constituintes mais pesados das borrachas menos resistentes que não foram desvolatilizada, como a NR, e em maior grau a degradação de constituintes mais leves das borrachas mais resistentes, como o BR e SBR, que se degradam em temperaturas

intermediárias (380-450 °C) e elevadas (440-530 °C) (WILLIAMS e BESLER, 1995). O BR, devido à estrutura mais compacta e maior interação intermolecular, se degrada em tempos posteriores em partículas menores de butadieno, e o SBR, devido à estrutura mais aromática e maior peso molecular, se degrada majoritariamente em poliestireno e pirolisados menos pesados como o cumeno e o estireno (ATAL e LEVANDIS, 1995) (SEIDELT, MÜLLER-HAGEDORN e BOCKHORN, 2006). Estas estruturas ou são liberadas ou podem sofrer degradações posteriores ainda nesta região e liberam principalmente CO e CO₂. Por fim, é gerado o *char* de pneu constituído basicamente de estruturas mais pesadas de borrachas que não foram consumidas e da porção de negro de fumo original, que é a fase sólida mais resistente do combustível devido à sua estrutura fortemente compactada.

Na região IV, o último pico ocorre em temperaturas próximas à 569°C (Tp₄) e corresponde à terceira e última etapa do processo, o período de combustão do *char* de pneu, onde ocorre simultaneamente a oxidação com o oxigênio da atmosfera reativa e a gaseificação com os gases liberados na etapa anterior, principalmente CO₂, com a penetração destes gases na superfície das moléculas que promovem o consumo das porções mais pesadas das borrachas, e o enfraquecimento das ligações intramoleculares entre os átomos de carbonos presentes no negro de fumo, liberando energia e gases de combustão, restando apenas as faixas de origem inorgânica. Note-se que a região IV é a que apresenta a maior taxa máxima de reação, devido à alta concentração de carbono presente na fração orgânica restante que reagirá com o oxigênio da atmosfera reativa (LEUNG e WANG, 1998);(LARSEN, HANSEN, *et al.*, 2007). Para ambas as amostras de pneus, o pico foi encontrado em uma única região, não havendo a extensão da combustão do resíduo em temperaturas maiores, resultado distinto aos encontrados em ensaios de combustão para borrachas puras do trabalho de Atal e Levandis (1995), mas semelhante aos encontrados neste trabalho para pneus inservíveis como recebido. Os dois pneus inservíveis apresentaram menor temperatura de pico média do que o carvão BV_100% (Tp = 576,16 °C), sendo um forte indicativo de melhor combustibilidade por parte destes combustíveis. Quanto menor é Tp, mais reativo é o combustível (NETTLETON e STIRLING, 1971; CUMMING, 1984; ULLOA *et al.*, 2005) (LI, MA, *et al.*, 2006).

As duas amostras de pneus inservíveis apresentaram menor taxa máxima de reação nesta região quando comparado com o carvão ($R_{\text{máx}} = 0,1664 \text{ min}^{-1}$). A existência de várias regiões de degradação dos pneus inservíveis é uma das justificativas para a menor taxa máxima de reação para combustão do *char* de pneu na região IV em comparação com o *char* avaliado na combustão do carvão mineral. Isso ocorre porque diferentes componentes dos pneus são decompostos em momentos diferentes durante o aquecimento mais lento do equipamento, fazendo com a maior parte dos voláteis se desprenda da estrutura polimérica em momentos anteriores, decompondo faixas importantes do conteúdo orgânico do resíduo ao longo do tempo. O regime de combustão imposto pela termobalança provavelmente promoveu um comportamento diferente do que aconteceria em uma ventaneira de alto-forno em processo de PCI. Experimentos em equipamentos com condições mais severas de aquecimento mostraram que taxas de aquecimento muito mais elevadas tendem a promover um fenômeno de encurtamento e sobreposição das curvas de combustibilidade dos pneus inservíveis (ATAL e LEVANDIS, 1995); (LARSEN, HANSEN, *et al.*, 2007); (ZHANG, REN, *et al.*, 2012b).

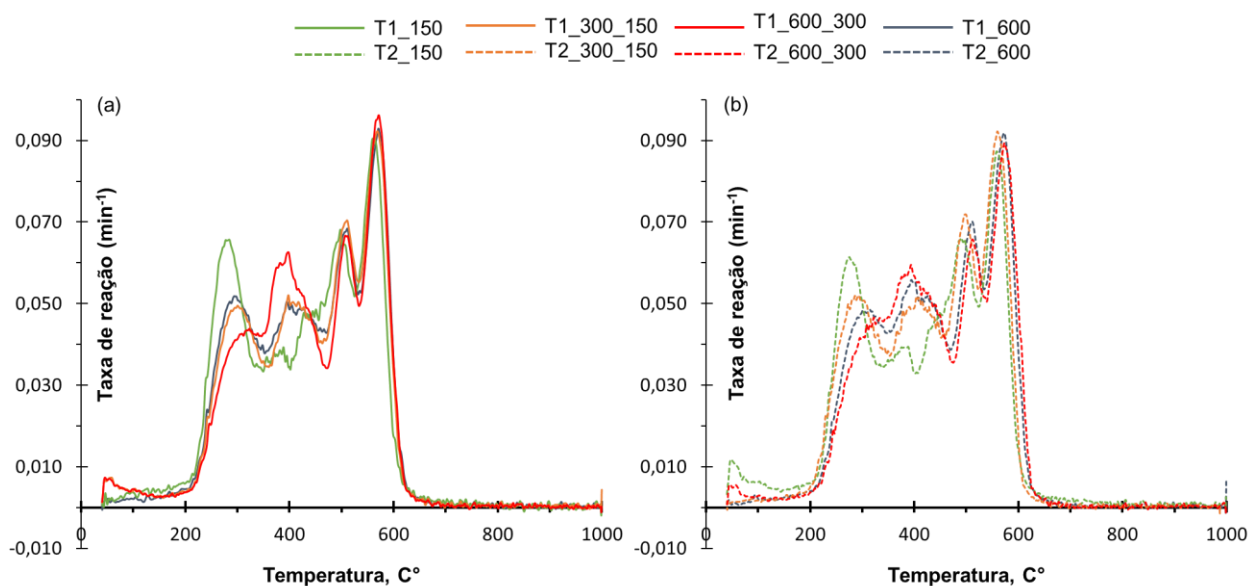
Uma segunda justificativa para este comportamento pode ser as características mais metalizadas destes pneus comparados a pneus que passaram por processos de separação adequados e constituem-se majoritariamente por borrachas, fazendo com que os elevados teores de matéria de origem inorgânica das amostras de pneus selecionadas possam ter absorvido o calor fornecido no aquecimento e reduzido a qualidade dos seus comportamentos de combustão individuais quando comparado com o carvão mineral. Para as aplicações em PCI, o elevado teor de cinzas de aditivos afeta diretamente na estabilidade e eficiência de combustão do alto-forno (KUROSE, IKEDA e MAKINO, 2001), (HUTNY, LEE e PRICE, 1991).

Outra justificativa das diferenças das taxas máximas pode ser a granulometria das partículas dos combustíveis estudados. Enquanto os carvões estavam pulverizados em uma faixa de menor granulometria, as partículas dos pneus inservíveis se encontravam em um intervalo relativamente maior, com granulometrias menores que $600 \mu\text{m}$, em diferentes faixas predominantes, conforme revelado pela distribuição granulométrica indicada na Tabela 5.4. Sabe-se que a redução do tamanho de partículas dos carvões

minerais pode melhorar substancialmente a sua performance em combustão, gerando aumento da combustibilidade devido ao favorecimento de fenômenos cinéticos e à diminuição do gradiente térmico da superfície em relação ao centro da partícula, aumentando o *burnout* (VAMVUKA, SCHWANKEKAMP e GUDENAU, 1996); (FRAGOSO, POHLMANN, *et al.*, 2019). Porém, as amostras de pneus inservíveis, além de serem constituídos majoritariamente por partículas com distribuições granulométricas maiores (600-300 μm e 300-150 μm), apresentaram alto teor de cinzas, em especial nas partículas menores (<150 μm), como pode ser visto na discussão da Tabela 5.5. A elevada presença de material de origem inorgânica também pode ter sido um fator que reduziu a contribuição de cada uma das faixas para a melhora das taxas de reação das amostras de pneus inservíveis.

A Figura 5.9 apresentam as curvas do comportamento da taxa de reação em função da temperatura das faixas granulométricas predominantes para as amostras de pneus T1_100% e T2_100%, obtidas nos ensaios de combustão.

Figura 5.9 – Comportamento de combustão do (a) pneu T1_100% (T1_600) e de suas faixas granulométricas predominantes (T1_600_300; T1_300_150; T1_150); (b) pneu T2_100% (T2_600) e de suas faixas granulométricas predominantes (T2_600_300; T2_300_150; T2_150), obtidos em testes em TGA



A Tabela 5.9 apresenta os parâmetros médios obtidos das curvas de combustão das amostras de pneus e suas faixas granulométricas que foi a base para a execução da análise estatística, realizada a partir da totalidade dos dados de reatividade máxima e de temperatura de pico extraídas cruzando as curvas de combustão dos dois tipos de pneus e de suas faixas.

Tabela 5.9 - Principais parâmetros derivados das curvas do comportamento de combustão das amostras de pneus inservíveis e suas faixas granulométricas predominantes, obtidos em testes em TGA

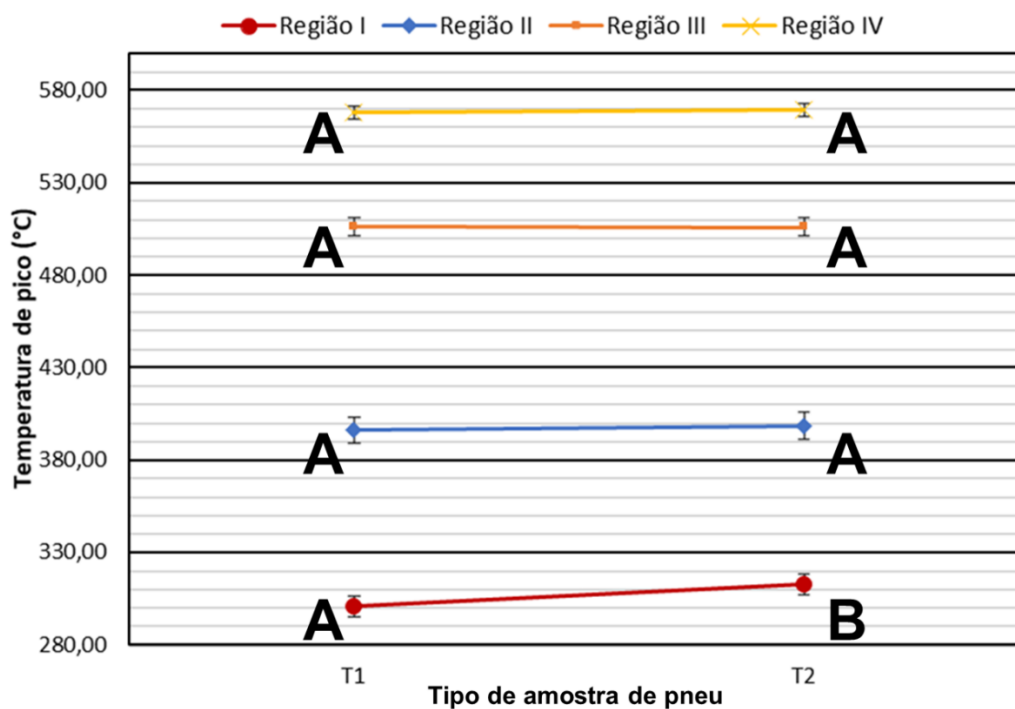
	T1_150	T1_300_150	T1_600_300	T1_600
T _i (°C) a	229,09	238,93	244,44	237,38
T _{p1} (°C) b	279,96	297,86	336,23	289,15
T _{p2} (°C) b	377,95	399,76	394,70	410,81
T _{p3} (°C) b	496,63	510,43	509,63	509,39
T _{p4} (°C) b	561,41	569,40	572,04	569,77
R _{máx1} (min-1)	0,0665	0,0497	0,0454	0,0528
R _{máx2} (min-1)	0,0392	0,0507	0,0507	0,0503
R _{máx3} (min-1)	0,0650	0,0705	0,0671	0,0691
R _{máx4} (min-1)	0,0873	0,0924	0,0961	0,0942
T _f (°C) d	602,40	612,91	617,40	612,88
m _{residual} (%)	41,26	15,66	13,45	23,54
	T2_150	T2_300_150	T2_600_300	T2_600
T _i (°C) a	230,76	237,98	243,10	240,15
T _{p1} (°C) b	277,62	308,08	346,66	317,52
T _{p2} (°C) b	384,90	419,97	393,44	396,10
T _{p3} (°C) b	493,08	508,91	511,80	510,93
T _{p4} (°C) b	560,46	571,53	573,10	572,79
R _{máx1} (min-1)	0,0629	0,0491	0,0480	0,0491
R _{máx2} (min-1)	0,0407	0,0505	0,0520	0,0553
R _{máx3} (min-1)	0,0675	0,0695	0,0674	0,0690
R _{máx4} (min-1)	0,0907	0,0898	0,0912	0,0916
T _f (°C) d	600,29	614,32	619,65	616,10
m _{residual} (%)	31,48	7,61	11,28	12,71

a - Temperatura de ignição; b - Temperatura de pico na região indicada; c - Taxa máxima de reação na região indicada; d - Temperatura final ou de *burnout*; e - Massa residual após combustão.

Avaliando as duas amostras de pneus inservíveis comparativamente, a análise estatística revelou que não foi possível identificar diferenças significativas do efeito do tipo de amostra de pneu sobre as máximas taxas de reação em cada região, o que poderia indicar que o teor de cinzas, principal diferença entre os tipos de amostras, não foi um fator influenciador na combustibilidade dos dois combustíveis. Porém, a análise identificou outras diferenças que podem ser significativas para a combustibilidade e que serão discutidas a seguir.

A Figura 5.10 apresenta o gráfico do efeito do tipo de amostra de pneu sobre as temperaturas de pico médias de cada região de degradação, com a classificação estatística dos grupos. Grupos iguais correspondem resultados estatisticamente iguais, sem diferenças significativas entre eles. Grupos distintos representam resultados estatisticamente diferentes, com diferenças significativas entre eles. Para o caso deste efeito, houve a distinção estatística em dois grupos para cada região: A, de menor temperatura de pico; e B, de maior temperatura de pico.

Figura 5.10 - Efeito do tipo de amostra de pneu sobre as temperaturas de pico médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A e B)

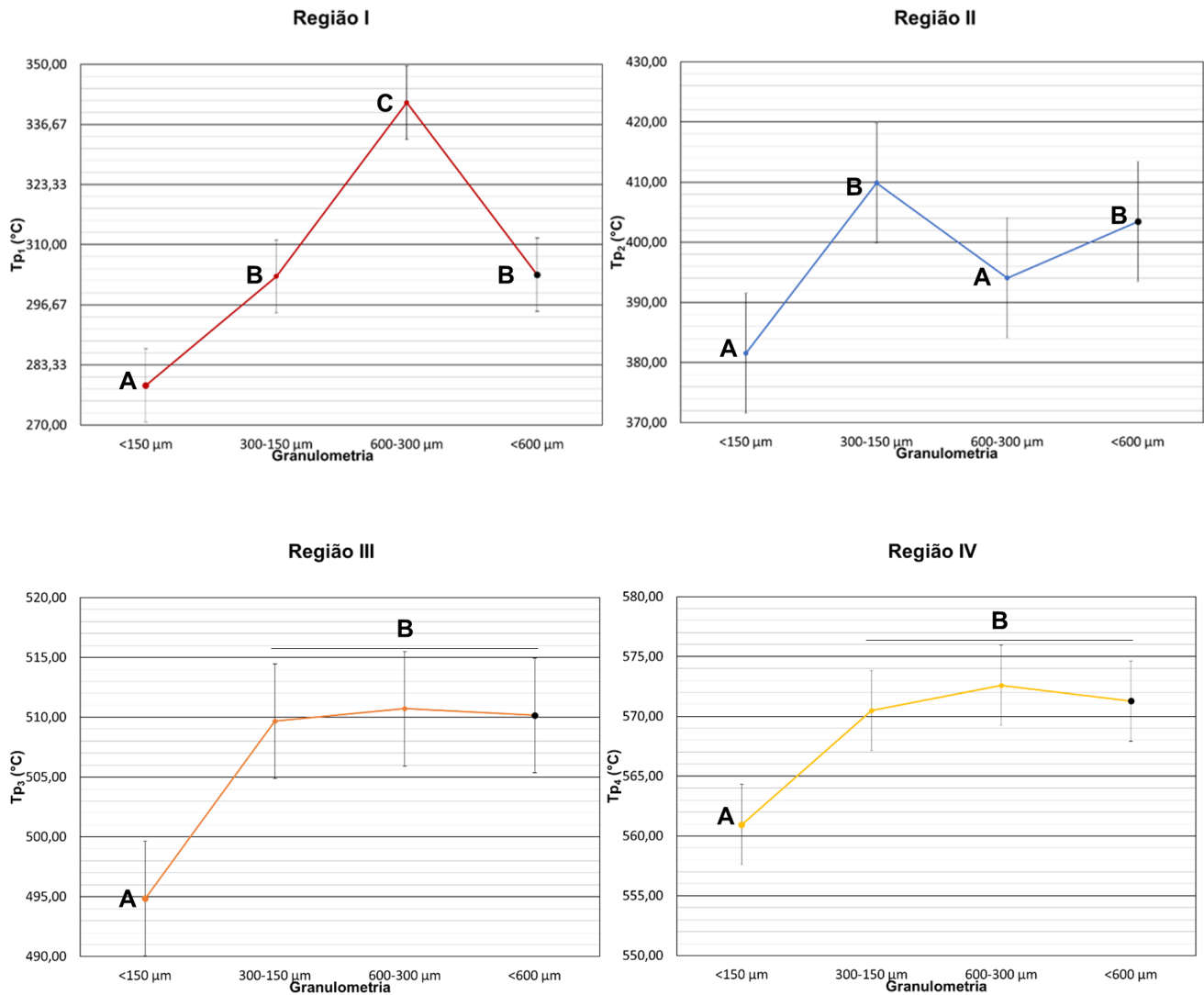


A partir da análise estatística é possível perceber que houve diferença significativa do efeito do tipo de amostra de pneu na região I, em que há a decomposição dos elementos básicos do pneu, indicando que, nesta região, a amostra T1_100% apresentou menor temperatura de ignição do que T2_100%. Isto é um forte indicativo que pode haver diferença nos tipos de componentes básicos que compõem cada tipo de amostra de pneu. Por exemplo, o ácido graxo utilizado como acelerador pode tanto ser o ácido esteárico quanto ácidos de cadeias maiores devido ao custo, como os ácidos oléicos e palmíticos (GRISON, 2010). O uso de diferentes ácidos pode alterar a resistência geral dos componentes básicos e alterar significativamente o tempo de degradação. Outro exemplo são os óleos plastificantes e lubrificantes, que se diferenciam por graus de aromaticidade, e isto pode afetar diretamente a velocidade de decomposição uma vez que aromaticidade aumenta a estabilidade a partir de ressonância e torna o composto menos reativo, sendo utilizados nos pneus justamente para aumentar a resistência das borrachas em relação a degradação térmica e mecânica (POCKLINGTON, 1998). Por fim, espera-se que os aditivos sejam mais reativos na amostra T1_100%, com componentes menores e com menor aromaticidade.

A diferença de reatividade dos componentes básicos entre as amostras também pode justificar a temperatura de ignição levemente menor da amostra T1_100%, uma vez que a temperatura de ignição pode corresponder a temperatura inicial da degradação dos componentes básicos na região I. Para as demais regiões, entretanto, pode-se considerar os comportamentos de combustão de ambas as amostras são estatisticamente iguais, não indicando influência do teor de cinzas para o restante do processo de combustão.

A Figura 5.11 apresenta os gráficos dos efeitos da granulometria sobre as temperaturas de pico médias de cada região de degradação. Para o caso deste efeito, houve a distinção estatísticas em três grupos para cada região: A, de menor temperatura de pico; B, de temperatura de pico intermediária; e C, de maior temperatura de pico.

Figura 5.11 - Efeito da granulometria sobre as temperaturas de pico médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A, B e C)



É possível perceber que as partículas de faixa granulométrica menor (<150 μm) apresentaram as menores temperaturas de pico em todas as regiões, indicando que, semelhante ao que ocorre com o carvão pulverizado, estas partículas queimaram anteriormente às demais ao longo de todo o processo de combustão do pneu, devido principalmente ao favorecimento cinético que partículas com menores áreas superficiais possuem ao requerer menos tempo necessário para que sejam consumidas, semelhante ao que ocorre com carvões minerais típicos de PCI (FRAGOSO, POHLMANN, *et al.*,

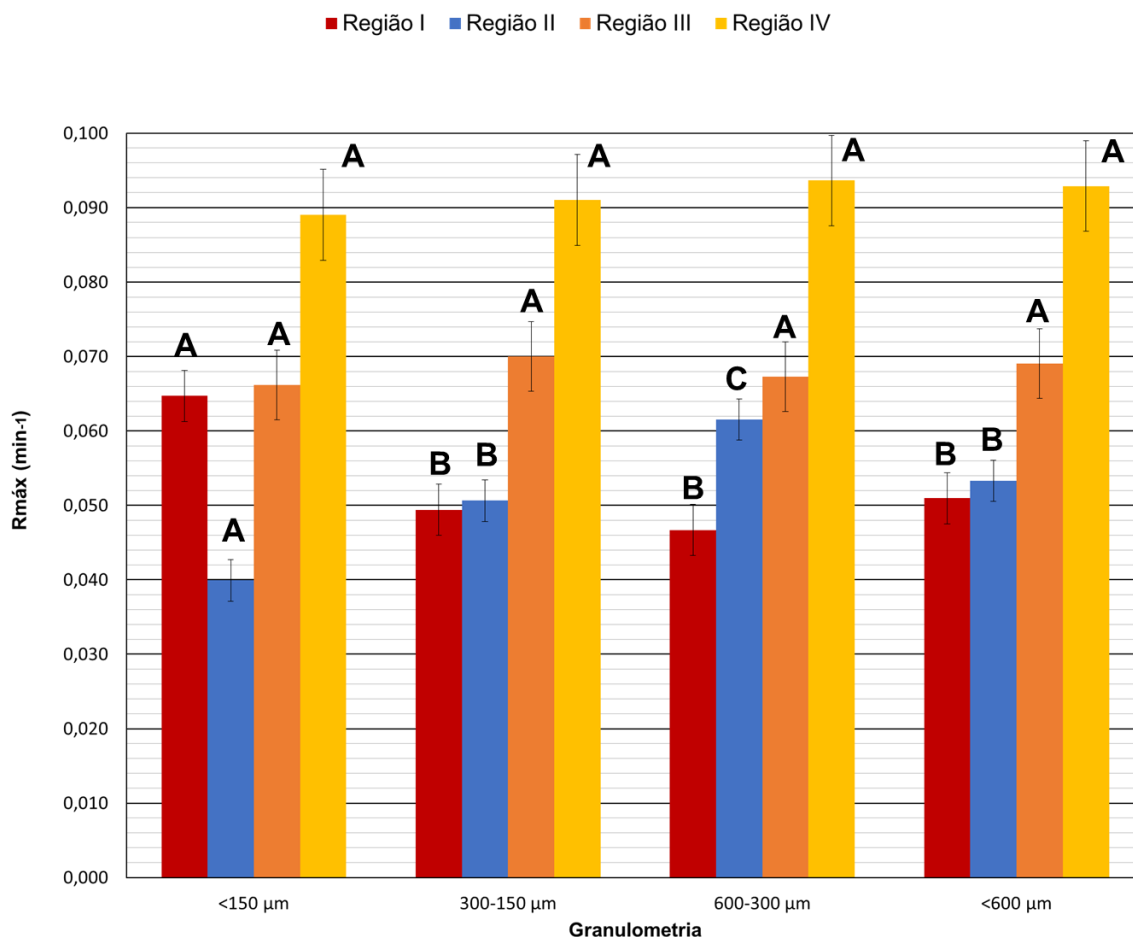
2019). Isto também está de acordo com resultados encontrados na avaliação da granulometria no comportamento de combustão realizado na linha de pesquisa de injeção de pneu pulverizado em misturas com carvões (FILHO, SALIERNO e ASSIS, 2006); (PINHEIRO, BARROS e ASSIS, 2010); (CAMPOS, GONÇALVES, *et al.*, 2013).

Seguindo a mesma justificativa, as partículas de faixa granulométrica intermediária (300-150 μm) apresentaram piores tempos de combustão comparados às partículas menores ao longo de toda a combustão. Na região I a houve a diminuição da temperatura de combustão com o aumento da granulometria. Porém, não foram encontradas diferenças significativas do comportamento das partículas intermediárias com as partículas de faixa granulométrica maior (600-300 μm) nas regiões II, III e IV, indicando que as partículas da faixa de 600 a 150 μm queimaram em tempos semelhantes nas últimas regiões de combustão.

Avaliando as amostras originais (<600 μm), elas apresentaram, em todas as regiões, comportamento de combustão próximos aos das faixas 600-300 μm , e 300-150 μm , que são as mais predominantes em ambos os pneus originais, e comportamentos mais distantes das faixas <150 μm . Isto indica que as temperaturas de pico são proporcionais ao percentual de composição das faixas granulométricas que constitui cada pneu inservível, identificados na Tabela 5.5.

A Figura 5.12 apresenta o gráfico do efeito da granulometria sobre as taxas máximas de reação em cada região de degradação. Para o caso deste efeito, houve a distinção estatísticas em três grupos para cada região: A, de menor taxa máxima de reação; B, de taxa máxima intermediária; e C, de maior taxa máxima de reação.

Figura 5.12 - Efeito da granulometria sobre as taxas máximas de reação médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A, B e C)



A figura mostra essencialmente que, diferente do que ocorreu com a temperatura de pico, a taxa máxima de reação se comportou de maneira diferente em cada região, existindo diferenças na reatividade do pneu em cada região e havendo distinção dos fatores que foram predominantes no efeito da granulometria em cada uma das taxas máximas de reação. A principal explicação para isso é que, como visto nos perfis de combustão, em cada região os reagentes protagonistas dos fenômenos térmicos que estão ocorrendo são diferentes, então cada um apresentará um comportamento da taxa próprio.

Na região I (barras vermelhas), onde ocorre a degradação dos componentes básicos dos pneus, as partículas de granulometria menor apresentaram as taxas máximas de reação significativamente mais elevadas, indicando que nesta faixa de tamanho a composição orgânica seja mais rica em componentes básicos do pneu, cujo

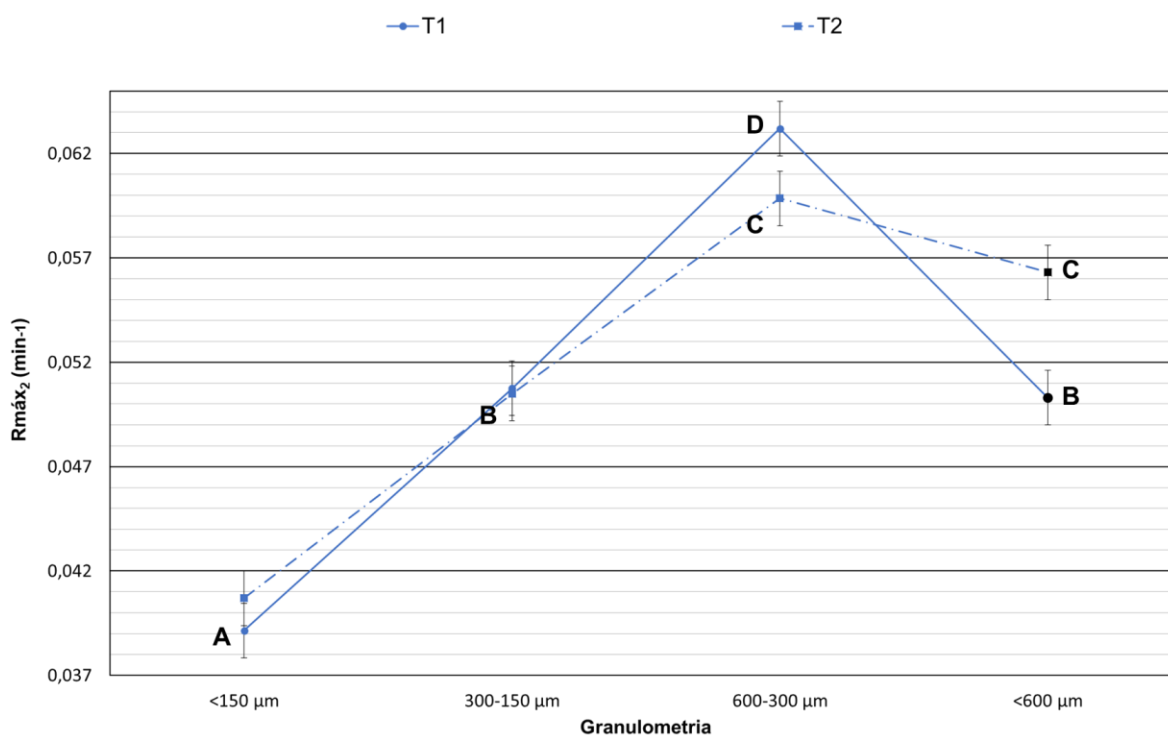
tamanho influenciou diretamente na melhora da degradação abaixo de 150 μm , diminuindo o gradiente térmico necessário para que estes componentes pudessem ser degradados. Este resultado está condizente com a Figura 5.10, onde as partículas <150 μm apresentaram as menores temperaturas de pico, o que pode implicar que a maior velocidade de degradação foi executada com um maior pico de taxa de reação promovida pelo ambiente reacional nesta faixa de tamanho. Já em relação às faixas granulométricas intermediárias e maiores, não foi possível encontrar diferenças significativas entre as taxas máximas de reações, não sendo possível relacionar os menores tempos das partículas intermediárias com a taxa de reação máxima. Isto pode estar associado à suposição de que, diferente das partículas menores, a constituição mais orgânica das partículas intermediárias pode ser menos predominante em componentes básicos do que as borrachas que compõem a estrutura polimérica, que iniciarão a degradação apenas na região seguinte, gerando um pico reacional menor na região I.

Seguindo esta mesma suposição, é esperado que na região II (barras azuis), referente à desvolatilização primária das borrachas (parte polimérica da fração orgânica), o efeito da composição de borrachas seja superior ao efeito do tamanho da partícula, sendo o oposto do que na região I, com as partículas menores apresentando as menores taxas máximas de reação, devido à sua menor constituição de borracha na fração orgânica. E isto de fato acontece. Conforme a análise, a taxa máxima de degradação aumenta com o aumento da granulometria, o que indica que o efeito geralmente retardante do tamanho da partícula é compensado pela composição mais polimérica das partículas maiores. Este resultado é condizente com a tendência de aumento da fração orgânica com o aumento da granulometria indicado pelos teores de matéria volátil, carbono fixo e cinzas identificados na caracterização química das faixas granulométricas dentro da mesma amostra de pneu na Tabela 5.4.

A análise estatística também revelou que, unicamente para o caso da região II, há efeito de interação entre os fatores principais estudados, indicando que a interação do tipo de amostra de pneu com a granulometria também interfere na taxa de reação de maneira significativa em algumas faixas. A Figura 5.13 apresenta o gráfico do efeito de interação entre tipo de amostra de pneu e granulometria sobre as taxas de reação na

região II. Para o caso deste efeito, houve a distinção estatísticas em quatro grupos: A, de menor taxa máxima de reação; B, de segunda menor taxa máxima de reação; C, de segunda maior taxa máxima de reação; e D, de maior taxa máxima de reação.

Figura 5.13 - Efeito da interação tipo de amostra de pneu x granulometria sobre as taxas máximas de reação médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A, B, C e D)



Este gráfico demonstra que houve aumento no efeito de interação com o aumento da granulometria do pneu, com as maiores taxas máximas de reação para as partículas maiores (600-300 μm). As partículas maiores da amostra T1_100% apresentam um teor de cinzas maior do que as amostras T2_100%. Uma possível explicação para isto pode ser um efeito catalítico na combustão do pneu pelo conteúdo de origem inorgânica, mais ricamente presente em T1_100%. Os componentes metálicos mais presentes na malha metálica e têxtil podem ter se desprendido da estrutura com o aquecimento, agindo como radicais livres que reagiram com a parte orgânica, acelerando o início da desvolatilização das borrachas constituintes, promovendo uma maior queima para o caso das partículas

de T1_100%. Porém, não foram encontrados relatos de investigação desses comportamentos em diferentes regiões térmicas do pneu inservível com uma abordagem semelhante, sendo necessário mais estudos no assunto.

Quando se avalia as amostras originais (<600 μm), é possível notar que elas apresentaram efeitos de interação significativos, mas com a amostra T2_100% sendo mais reativo do que a amostra T1_100%. Isto confirma que, mesmo a amostra apresentando mais partículas menores que T2_100% (Tabela 5.4), nesta região o baixo teor de cinzas acabou tendo um grau de influência maior do que a menor granulometria. Não só nesta região, mas nas demais, a taxa máxima de combustão das amostras originais seguiu a mesma lógica da temperatura de pico, ou seja, foram próximas aos das faixas 600-300 μm e 300-150 μm , que são mais predominantes em ambas as amostras, e taxas mais distantes das faixas <150 μm . Porém, mesmo em menores quantidades, o elevado teor de cinzas ainda pode ter sido um fator que reduziu a contribuição das partículas menores para taxas máximas das amostras originais nesta região.

Logo, pode-se afirmar que o comportamento da taxa máxima de reação na região I dependeu inversamente da quantidade de borracha associada aos componentes básicos na fração orgânica das partículas de pneus inservíveis; e dependeu diretamente do tamanho granulométrico dos componentes básicos, com as partículas menores apresentando o melhor desempenho. Já na região II, a desvolatilização primária ocorreu oposta à região I em relação à dependência da quantidade de borracha na fração orgânica; dependeu diretamente do seu tamanho granulométrico; e dependeu da interação entre tipo de amostra de pneu e o seu tamanho granulométrico, com as partículas maiores apresentando as maiores taxas.

Em relação às regiões III (barras amarelas) e IV (barras laranjas), não foi possível identificar diferenças significativas nas taxas máximas de reação entre as diferentes granulometrias avaliadas. Isto indica que durante a desvolatilização secundária as partículas de todos os tamanhos são consumidas sem perceber-se diferenças na sua taxa máxima de liberação de voláteis, assim como os respectivos *chars* gerados são oxidados com taxas semelhantes, sem influência da granulometria.

De forma geral verifica-se que, com exceção da região I e II, os comportamentos de combustão de ambas as amostras de pneus são estatisticamente iguais. Nas regiões em que há diferenças, elas ocorrem devido a influências de suas faixas granulométricas. Na região I as partículas de faixa granulométrica menor ($<150 \mu\text{m}$) apresentaram as menores temperaturas de pico e maior taxa de reação. Na região II, as partículas de faixa granulométrica maior ($600 - 300 \mu\text{m}$) foram as que apresentaram maiores taxas de reação. Entretanto, para as demais regiões, não houve influência de suas faixas granulométricas. Por este motivo, mesmo havendo influência das granulometrias nas regiões iniciais de degradação, as etapas de formação e combustão do *char* não apresentaram esta influência, podendo-se, portanto, recomendar o uso de granulometrias maiores, na faixa de $600 - 300 \mu\text{m}$, devido aos menores custos de moagem e menor geração de finos.

5.2 MISTURAS

5.2.1 Caracterização química

A Tabela 5.10 apresenta os dados referentes às propriedades químicas obtidos pela análise imediata e o poder calorífico superior das misturas de carvão mineral com as duas amostras de pneus inservíveis selecionadas. Foram adicionados novamente os dados da análise imediata dos combustíveis individuais, em destaque, para facilitar a discussão.

Tabela 5.10 – Caracterização química e poder calorífico superior médio dos combustíveis individuais e das misturas

Combustível	Análise imediata				Poder calorífico superior médio (kcal/kg)
	U , % (b.s)	Cz , % (b.s)	MV , % (b.s)	Cfixo, % (b.s)	
BV_100%	1,64	9,04	15,58	75,38	7598,17 (31,812 MJ/kg)
T1_100%	1,38	19,30	58,61	22,09	7232,73 (30,282 MJ/kg)
T1_5%	1,57	9,76	17,24	73,00	7607,48 (31,851 MJ/kg)
T1_10%	0,94	10,42	18,87	70,72	7590,52 (31,780 MJ/kg)
T1_30%	0,49	12,65	28,15	59,20	7569,27 (31,683 MJ/kg)
T2_100%	1,24	12,70	61,42	25,88	8068,21 (33,780 MJ/kg)
T2_5%	1,77	9,06	17,67	73,28	7628,50 (31,939 MJ/kg)
T2_10%	1,72	9,34	19,91	70,75	7684,87 (32,175 MJ/kg)
T2_30%	1,59	11,12	28,56	60,32	7855,64 (32,890 MJ/kg)

U - Teor de umidade; Cz - Teor de cinzas; MV - Teor de material volátil; C_{fixo} - Teor de carbono fixo (por diferença); bs - base seca

Observa-se que quase todas as propriedades químicas das misturas identificadas na análise imediata se demonstraram aditivas, ou seja, correspondem às somas ponderadas dos componentes individuais que o compõem (FERNÁNDEZ, BARRIOCANAL e DÍAZ-FAES, 2015). A exceção desse comportamento é o teor de umidade para as misturas com T1_100%, que pode estar associado ao fato da umidade livre poder apresentar grande variabilidade devido às condições ambientes, podendo ocorrer desvios durante os ensaios. Mesmo assim, houve uma tendência de diminuição do teor de umidade do carvão com a adição de ambas amostras, sendo um aspecto positivo para a injeção.

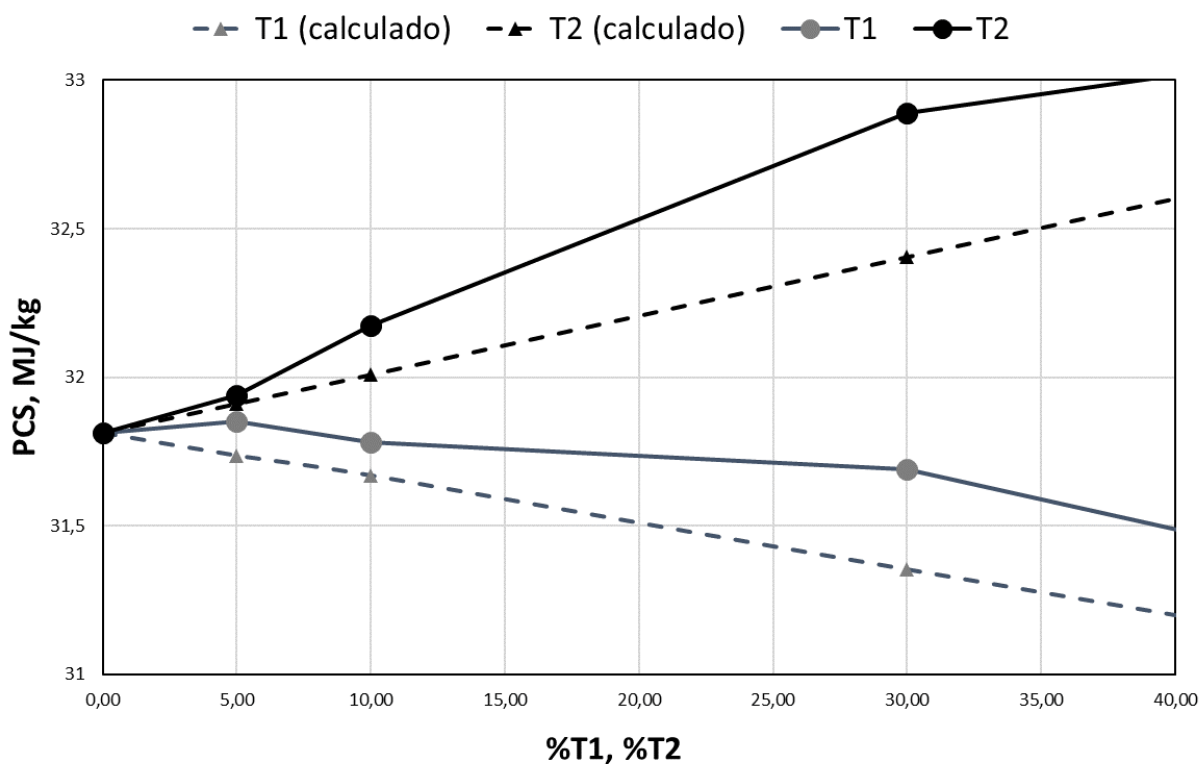
Conforme a proporção de pneus inservíveis na mistura aumentou, houve uma tendência de aumento do teor de cinzas do carvão, ultrapassando o limite recomendado para PCI e, portanto, essa mistura é indesejada para injeção. Porém, todas as demais misturas apresentaram teor de cinzas dentro da faixa adequada para injeção, uma vez que o teor de cinzas relativamente mais baixo do carvão mineral tornou possível a mistura em até 10% com pneus inservíveis.

Para a adição de ambas as amostras de pneus, houve uma tendência de aumento do teor de voláteis do carvão conforme os pneus eram adicionados. O aumento foi ligeiramente maior para T2_100%, associado ao seu maior teor original de borracha. O aumento do teor de voláteis tem um aspecto negativo para injeção uma vez que pode

provocar engaiolamentos e arriamentos de carga (DEFENDI, 2006), assim como pode promover uma maior diminuição da temperatura de chama (CRELLING, 1995). Entretanto, o teor do carvão na mistura não ultrapassou o valor de 40% considerado o limite de matéria volátil para carvões, devido ao elevado *rank* do carvão utilizado. O aumento do teor de voláteis do carvão, quando dentro do limite, tendem a melhorar o *burnout* do carvão ao O₂ (LIMA, FRAGOSO, *et al.*, 2021), assim como gerar *chars* mais reativos ao CO₂ após a queima na zona de combustão (POHLMANN, OSÓRIO, *et al.*, 2017). Entretanto, carvões alto-voláteis geram um maior volume de voláteis que tende a promover maior instabilidade na região das ventaneiras e aumentar a produção de finos de coque.

A Figura 5.14 apresenta o efeito da adição de pneus inservíveis no comportamento do PCS das misturas com o carvão mineral estudado.

Figura 5.14 - Evolução do PCS médio em relação ao teor de pneu inservível adicionado nas misturas com carvão



É possível perceber que houve diferenças do efeito da adição de pneus no PCS do carvão BV que dependeu do tipo de amostra de pneu inservível adicionado. Houve um comportamento de redução do PCS do carvão quando adicionado o pneu T1_100%, menos energético que o carvão BV. Já a adição do pneu T2_100%, que foi o combustível mais energético de todos, houve um aumento do PCS do carvão. Entretanto, todos os combustíveis e misturas apresentaram PCS acima de 30 MJ/kg, sendo os valores recomendados para os combustíveis para PCI (CARPENTER, 2006), uma vez que gera aumento da energia cedida para o alto forno, podendo ser uma boa estratégia para aumentar a taxa de substituição do coque pela injeção.

Além dessa vantagem, ainda é importante ressaltar que, comparando as retas dos resultados encontrados com às retas que representam o comportamento aditivo de misturas entre carvão e cada uma das amostras de pneus, pode-se perceber que houve comportamento não aditivo para misturas com as duas amostras de pneus, indicando que houve interações entre os poderes caloríficos de ambas as amostras dentro do intervalo de composição estudado. Estes resultados estão de acordo com o único trabalho encontrado na revisão aqui apresentada que realiza o estudo do comportamento do poder calorífico de carvões e misturas de carvões com adição de pneus inservíveis de bicicleta (YAN, ZHANG, *et al.*, 2015), onde também foi registrado, para a maioria dos carvões e misturas, o aumento não aditivo desta propriedade para pneus inservíveis proporcionalmente à quantidade adicionada. As amostras de pneus inservíveis utilizadas no trabalho apresentaram altos teores de cinzas, até superiores à T1_100% e T2_100%, o que sugere que o material de origem inorgânica também pode ter influenciado no comportamento do PCS do carvão.

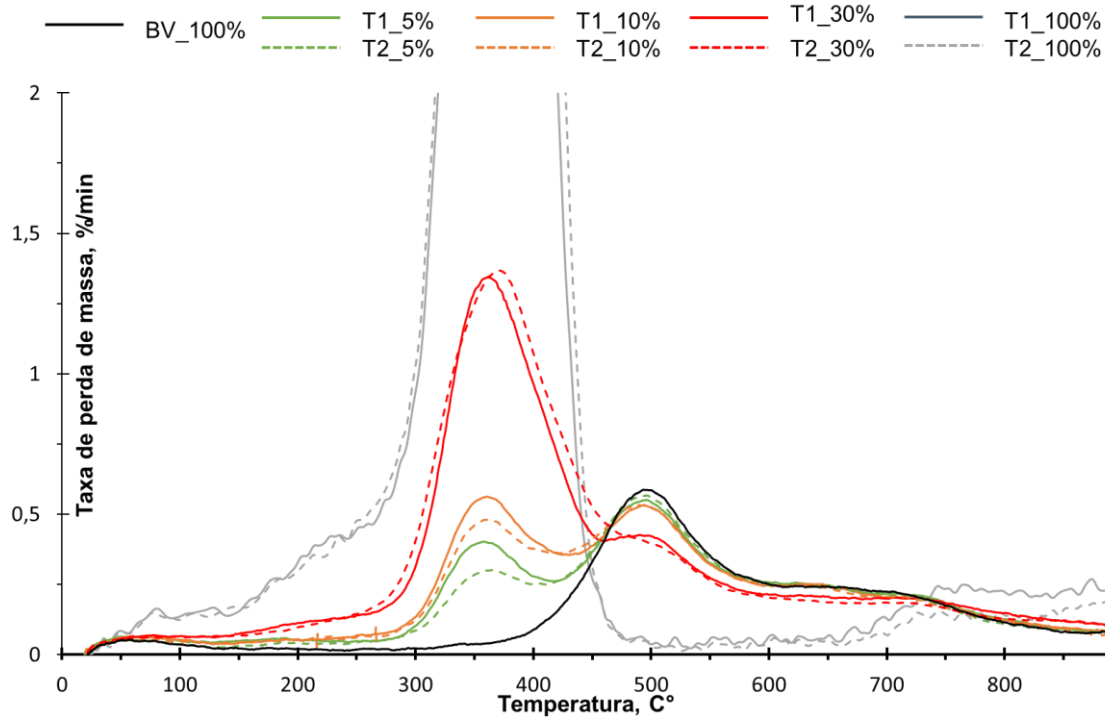
Ainda analisando a Figura 5.14, nota-se que este efeito sinérgico foi positivo para ambas as amostras, agindo de forma compensatória para a amostra T1_100%, promovendo uma maior redução do PCS da mistura em relação ao carvão original, e de forma potencializadora para o pneu T2_100%, gerando um maior aumento do PCS da mistura em relação ao carvão original. Uma vez que a análise de PCS é a partir de uma reação de combustão feita em uma bomba de alta pressão, o fenômeno relatado pode estar associado à dois efeitos: o de suporte de combustão ocorrente durante a combustão de combustíveis orgânicos de altos teores de voláteis em misturas com

carvões pulverizados (ZHANG, REN, *et al.*, 2012a), que pode estar relacionado com aumento das interações entre os voláteis liberados antecipadamente pelo pneu com a estrutura do carvão pulverizado e o aumento da transferência de calor proporcionada pela pressão aplicada no equipamento, promovendo a aceleração do processo de reação; e pelo efeito da própria liberação de óxidos metálicos originados na combustão do conteúdo inorgânico, que pode ter gerado efeitos catalíticos dos metais com a estrutura química do carvão. Porém poucos trabalhos foram encontrados sobre o efeito catalítico de metais oriundos dos pneus inservíveis sobre o comportamento de combustão do carvão.

5.2.2 Ensaio de co-pirólise em TGA

A Figura 5.15 apresenta as curvas de TG/DTG obtidas nos ensaios de pirólise para as misturas de pneus inservíveis com o carvão mineral pulverizado.

Figura 5.15 - Comportamento de pirólise e co-pirólise dos combustíveis individuais e das misturas de pneus inservíveis com carvão mineral obtidos em testes em TGA



A Tabela 5.11 mostra o quadro completo dos principais parâmetros derivados do comportamento de pirólise das amostras. As curvas e os parâmetros dos combustíveis individuais foram adicionados novamente para fins da discussão.

Tabela 5.11 – Principais parâmetros derivados das curvas do comportamento de pirólise dos combustíveis individuais e das misturas de pneus inservíveis com carvão mineral obtidos em testes em TGA

	BV_100%	T1_100%	T1_5%	T1_10%	T1_30%	T2_100%	T2_5%	T2_10%	T2_30%
T _i (°C) a	367,64	206,71	298,54	291,03	261,91	191,45	280,26	280,13	245,75
MVliberado (%) b	12,41	50,75	-	-	-	56,76	-	-	-
MVliberado T _i - 420 c	-	-	3,64	5,14	12,75	-	2,94	4,58	14,20
MVliberado 420 - 700 (%) c	-	-	9,32	9,29	8,51	-	9,45	9,39	8,50
T _{máx} (°C) d	493,83	355,91	-	-	-	355,18	-	-	-
T _{máx1} (°C) d	-	-	358,36	360,25	361,08	-	365,50	359,71	371,04
T _{máx2} (°C) d	-	-	495,90	492,98	490,51	-	495,80	495,92	-
DTG _{máx} (%/min) e	0,588	5,560	-	-	-	5,970	-	-	-
DTG _{máx1} (%/min) e	-	-	0,402	0,563	1,344	-	0,302	0,480	1,368
DTG _{máx2} (%/min) e	-	-	0,552	0,532	0,426	-	0,567	0,536	-
m _{residual} (%) f	86,74	41,62	83,07	81,60	73,97	37,88	84,14	82,30	73,08

a - Temperatura de início da pirólise; b - Material volátil liberada entre T_i e 700 °C; c - Matéria volátil liberada no intervalo indicado; d - Temperatura(s) de pico; e - Taxa(s) máximas de perda de massa; f - Massa residual após pirólise.

De maneira geral, a adição de pneus inservíveis gerou uma redução da temperatura de ignição do carvão, que resultou na formação de dois picos distintos durante os seus comportamentos. O primeiro pico de desvolatilização ocorre no intervalo de temperatura correspondente ao da liberação de voláteis, identificado no comportamento de pirólise das amostras de pneus individuais, entre 200 e 420°C. Este intervalo, portanto, pode estar associado à contribuição da liberação dos voláteis dos pneus para a mistura com o carvão, que aumentou com o aumento da adição de pneus inservíveis. Também houve a formação de um segundo pico de desvolatilização, que foi associado à contribuição da liberação de voláteis do carvão base, entre 420 e 700°C. Este pico foi reduzido com o aumento da adição de pneus inservíveis no caso de ambas amostras de pneus. Avaliando a tabela, as primeiras temperaturas de pico de cada uma das misturas (T_{máx1}) corresponderam a valores muito próximos da temperatura de pico apresentada pelas respectivas amostras de pneus individuais, e as segundas temperaturas de pico (T_{máx2}) corresponderam a valores muito próximos da temperatura de pico apresentada pelo carvão individual BV_100%. Isto é um forte indício que, nessas condições de aquecimento, o comportamento de pirólise das misturas correspondeu à soma dos comportamentos individuais da pirólise dos seus constituintes (FERNÁNDEZ, BARRIOCANAL e DÍAZ-FAES, 2015).

Comparando o comportamento das misturas dos dois pneus, percebe-se que a contribuição da liberação dos voláteis da amostra de pneu T1_100% na mistura em menores proporções (5 e 10%) ocorreu preferencialmente na primeira região de desvolatilização, e para o T2_100% esta contribuição foi maior na mistura com maior proporção (30%). Já a contribuição da liberação dos voláteis na segunda região ocorreu em grau semelhante para ambas as amostras de pneus, em todos os níveis de adição, sem modificação expressiva da temperatura e da taxa máximas de desvolatilização do carvão. Esta informação é importante para visualizar o efeito particular de suporte dos pneus inservíveis para o início da pirólise do carvão, que não ocorre na segunda região de desvolatilização, podendo ocorrer até o decréscimo em grandes quantidades de pneus, como T1_30% e T2_30%, que apresentaram taxas muito baixas na região, sendo que T2_30% não apresentou um segundo pico de desvolatilização. Uma das justificativas para este comportamento pode estar associada à composição das amostras de pneus selecionadas, devido ao teor de compostos mais voláteis que apresenta um intervalo de desvolatilização em temperaturas mais baixas, como é o caso da borracha natural.

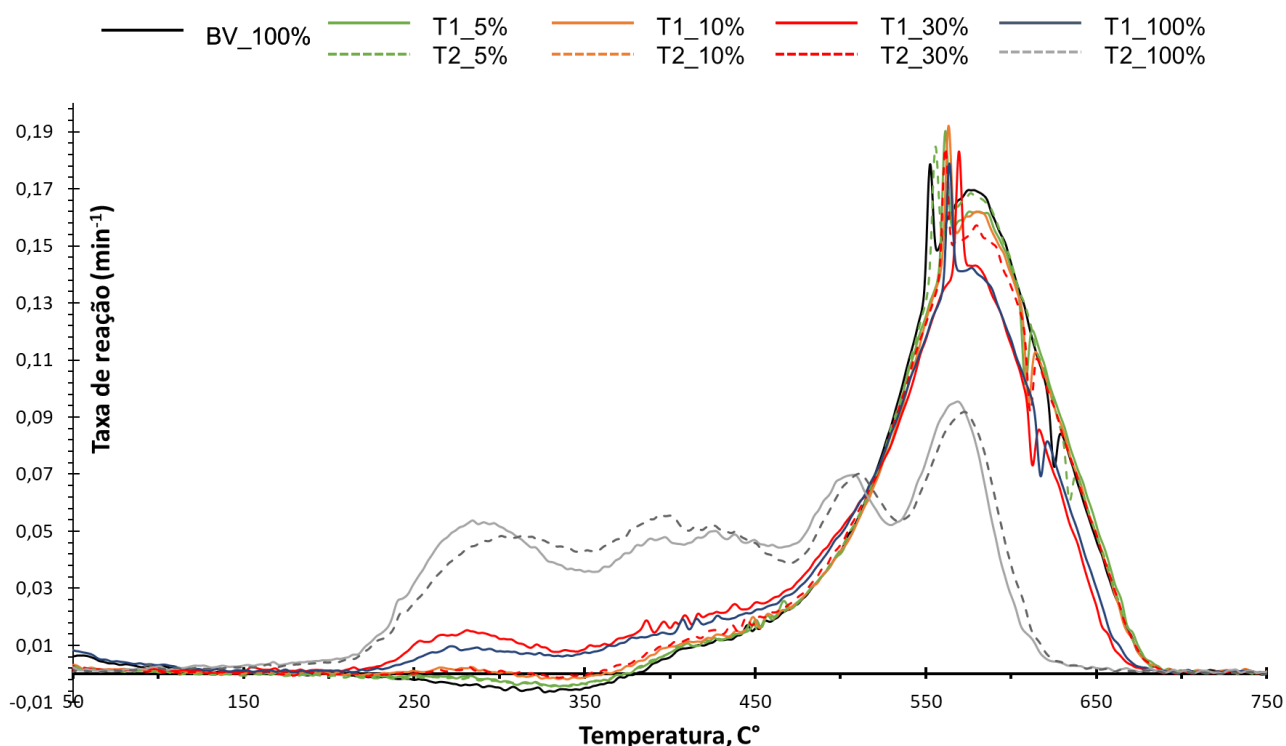
Por fim, os ensaios de pirólise e co-pirólise podem auxiliar na explicação do comportamento dos ensaios de co-combustão das misturas, uma vez que constataram que a adição de pneus inservíveis promoveu uma melhora de pirólise do carvão pulverizado na região de temperatura mais baixa, gerando uma diminuição de sua temperatura de ignição a partir da alta liberação de voláteis promovida pela desvolatilização prioritária dos pneus nesta região. Ao esgotar grande parte de seu material volátil, o conteúdo volátil restante não é o suficiente para promover este efeito nas regiões de maiores temperaturas. Quanto maior foi o nível de adição de pneus, maior foi sua contribuição para o deslocamento do comportamento da pirólise do carvão para a região de menor temperatura.

5.2.3 Ensaio de co-combustão em TGA

A Figura 5.16 apresenta as curvas obtidas nos ensaios de combustão para as misturas de pneus inservíveis com o carvão mineral pulverizado. As curvas do carvão mineral e das amostras de pneus inservíveis individuais foram novamente adicionadas

para fins da discussão. Assim como ocorreu com a curva do carvão mineral, nota-se a existência de picos dessoantes à esquerda da região de maior perda de massa nas curvas das misturas, recorrente de algum tipo de contaminação do carvão ou de interferência na captação de sinal da balança. Por interferir na identificação da T_p e na $R_{m\acute{a}x}$ das curvas, os picos em questão não foram considerados na análise do comportamento das misturas.

Figura 5.16 – Taxa de reação em função da temperatura para ensaios de combustão de misturas de carvão mineral com pneus inservíveis (a) até 500°C e (b) de 500 à 1000 °C obtidos em testes em TGA



De forma geral, pode-se concluir que a combustão da mistura foi controlada pelo pneu inservível na região de liberação dos voláteis, e pelo carvão mineral na região de oxidação dos *chars*. Nessas condições de aquecimento, o comportamento de combustão das misturas correspondeu à soma dos comportamentos individuais da combustão dos seus constituintes individuais. As curvas de combustão das misturas apresentaram duas

grandes regiões, uma referente à desvolatilização inicial das amostras de pneus inservíveis (200-500°C), e outra referente à desvolatilização do carvão mineral e à combustão dos *chars* gerados por ambos os combustíveis (500-700°C). A primeira região foi predominantemente dirigida pela adição dos pneus inservíveis, correspondendo às suas principais regiões de desvolatilização, e a segunda foi regida principalmente pelo carvão mineral, correspondendo à sua região de oxidação do *char* gerado.

Avaliando o início do aquecimento até 500°C, nota-se que, como já esperado, houve a redução da perda de umidade com a adição de pneu inservível, devido ao menor teor de umidade dos pneus, conforme identificado na análise imediata. Ao avançar o aquecimento para 200°C, onde inicia o fenômeno de quimissorção do carvão mineral individual, nota-se que nesta temperatura também inicia a primeira etapa da liberação de voláteis dos pneus, a partir da degradação dos componentes básicos (região I, entre 200 e 350°C) e da desvolatilização primária da estrutura polimérica (região II, entre 350 e 450°C). A coexistência destes dois fenômenos implica em uma disputa da aproximação do oxigênio da superfície e do consumo dos voláteis em torno da partícula, que foi controlada pela adição de pneu inservível. Para misturas contendo 5% de pneus, a quantidade de voláteis liberada é baixa, permitindo que o oxigênio da atmosfera se aproxime ainda com certa facilidade da superfície do carvão e promova o aumento da massa da amostra até ser iniciado o consumo da sua estrutura orgânica. Para misturas contendo 10% de pneus, é liberado uma quantidade de voláteis que é alta o suficiente para atrasar a chegada do oxigênio, reduzindo significativamente o efeito da perda de massa da quimissorção e acelerando o processo de liberação de voláteis das misturas. E para o caso de adição de 30%, nota-se a formação de um pico inicial, próximo às temperaturas de pico da região I das amostras de pneus individuais (T_{p1}), com um forte desprendimento dos gases não-condensáveis que são consumidos pelo oxigênio preferencialmente à estrutura do carvão, formando uma espécie de barreira que anula o fenômeno da quimissorção do carvão mineral com esse nível de adição de pneu.

Foi constatado na Figura 5.16 que a desvolatilização primária das amostras de pneus inservíveis individuais ocorre até próximo a 450°C, onde há um leve momento de decréscimo na transição entre ambas as temperaturas de pico (T_{p2} e T_{p3}) da taxa de reação antes de iniciar a desvolatilização secundária na região III, entre 450°C e 550°C.

Porém, as misturas não apresentaram este decréscimo, indicando que o início da segunda etapa de desvolatilização não pode ser distinguida do final da primeira etapa, havendo a sobreposição dos picos das duas regiões. Isto pode ser explicado pelo fato de que na faixa de temperatura da transição entre estas duas regiões iniciou-se o consumo da estrutura orgânica do carvão, onde o oxigênio já penetrou os poros da partícula e está a consumi-la.

Este consumo é fortemente acelerado próximo aos 500°C, em que nota-se a supressão do pico da região III (Tp₃), com a ignição do carvão mineral durante a desvolatilização secundária do pneu, onde é acumulado as quantidades de voláteis de ambos os combustíveis, e isto segue-se até um novo período de aceleração de perda de massa, próximo a 550°C, região onde inicia-se o consumo do carbono fixo tanto do carvão quanto do pneu inservível (região IV), associada à combustão do *char* de ambos os combustíveis gerados após a liberação dos voláteis. Isto pode ser explicado pela ocorrência predominante de um regime químico do consumo do *char* do carvão (Regime I) durante o aquecimento da termobalança, em que a combustão do *char* é controlada pela taxa das reações químicas, pois nestas temperaturas a velocidade de chegada dos gases reagentes por difusão através da camada limite e dos poros do *char* é maior do que a sua taxa de consumo pela reação química com o oxigênio presente no ar. Espera-se que nesta região as partículas de pneus inservíveis já desvolatilizaram e, devido à alta composição de voláteis da estrutura polimérica original nas etapas anteriores, geraram *chars* altamente reativos. Porém, devido ao baixo teor de carbono fixo e ao alto teor de cinzas, acredita-se que a quantidade de *chars* gerados é mais baixa do que a quantidade de *chars* de carvão, principalmente nas proporções avaliadas, promovendo um maior controle do carvão mineral nesta região de oxidação.

A Tabela 5.12 apresenta os parâmetros médios obtidos das curvas de combustão das misturas do carvão com as amostras de pneus inservíveis que foi a base para a execução da análise estatística, realizada a partir da totalidade dos dados de temperatura de pico e taxa máxima de reação, extraídas das curvas de combustão do carvão e das misturas.

Tabela 5.12 - Principais parâmetros derivados das curvas do comportamento de combustão do carvão e suas misturas com pneu inservível, obtidos em testes em TGA

	BV_100%	T1_5%	T1_10%	T1_30%
T _i (°C) a	487,02	486,59	486,45	471,82
T _p (°C) b	576,16	578,37	578,71	577,26
R _{máx} (min ⁻¹) c	0,1664	0,1606	0,1627	0,1444
T _f (°C) d	669,65	673,41	671,35	662,32
m _{residual} (%) e	10,21	11,71	11,85	11,95
		T2_5%	T2_10%	T2_30%
T _i (°C) a		487,32	483,39	473,32
T _p (°C) b		576,81	575,99	576,71
R _{máx} (min ⁻¹) c		0,1657	0,1600	0,1414
T _f (°C) d		672,67	670,96	664,45
m _{residual} (%) e		12,61	10,87	11,18

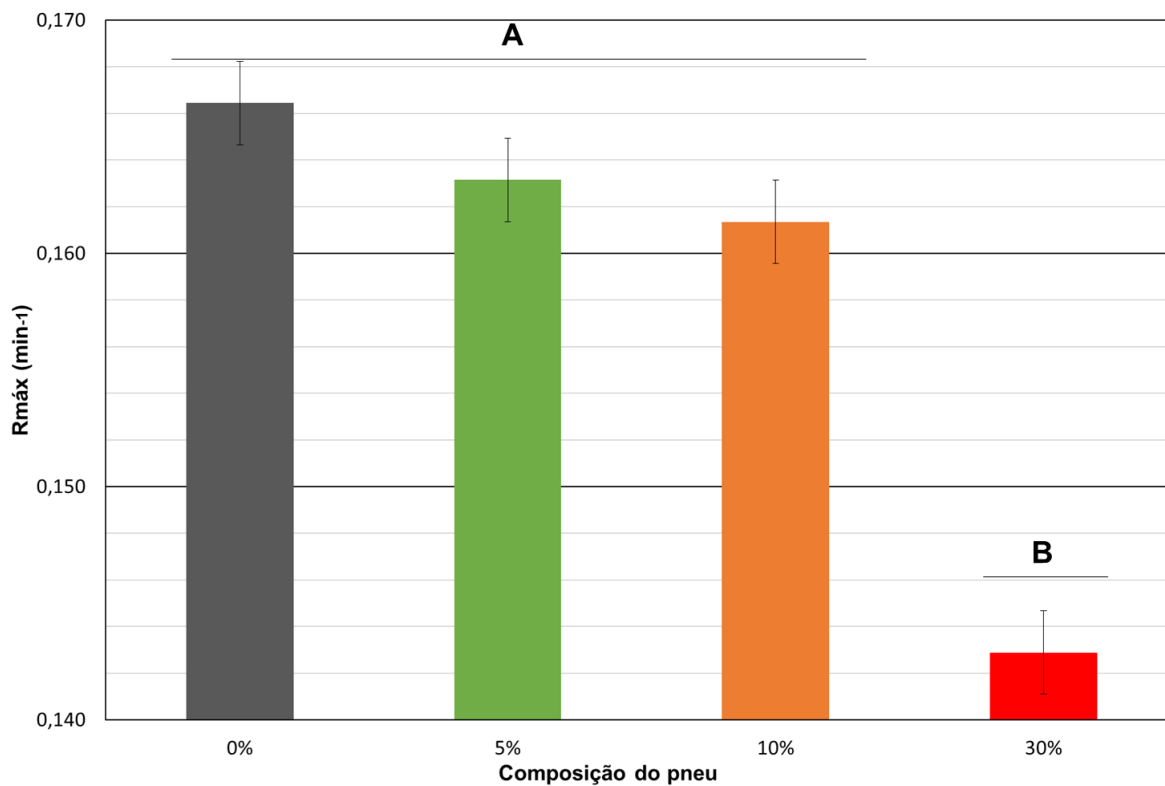
a - Temperatura de ignição; b - Temperatura de pico; c - Taxa máxima de reação; d - Temperatura final ou de burnout; e - Massa residual após combustão.

A análise da tabela permite perceber que, de maneira geral, houve tendência de redução da temperatura de ignição do carvão mineral com o aumento do percentual em massa de pneu inservível nas misturas. Isto demonstra que, mesmo com granulometrias maiores e elevados teores de cinzas, a alta quantidade de energia liberada pela fração polimérica das partículas de pneus inservíveis contribuíram para acelerar o processo de combustão do carvão pulverizado, se aproximando de resultados encontrados utilizando pneus menos metalizados e mais ricos em borrachas (LI, MA, *et al.*, 2006) (ZHANG, REN, *et al.*, 2012a) (PAN, JIANG, *et al.*, 2021). Como já discutido na caracterização das amostras de pneus, isto também pode estar associado ao efeito catalítico das cinzas ricas em Fe₂O₃ e de CaO dos combustíveis, podendo formar um complexo de Fe-Ca que diminuiu a energia de ativação gerando a redução da temperatura de ignição e aumentando a taxa de liberação de calor (ZOU e ZHAO, 2017). Ao mesmo tempo, para a região de maior temperatura, a análise estatística não revelou diferenças significativas nas temperaturas de pico entre o carvão puro e as misturas, indicando o efeito de suporte de combustão do pneu sobre o carvão mineral, uma vez que, além de melhorar a ignição do carvão, a manutenção das temperaturas de pico é um forte indício que não houve

piora do comportamento de combustão do carvão durante a oxidação do *char* para todos os níveis.

A Figura 5.17 apresenta o gráfico do efeito da composição de pneu inservível nas misturas sobre as taxas máximas de reação. Para o caso deste efeito, houve a distinção estatísticas em dois grupos para: A, de maior taxa máxima de reação; e B, de menor taxa máxima de reação.

Figura 5.17 - Efeito da composição de pneu inservível sobre as taxas máximas de reação médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A e B)

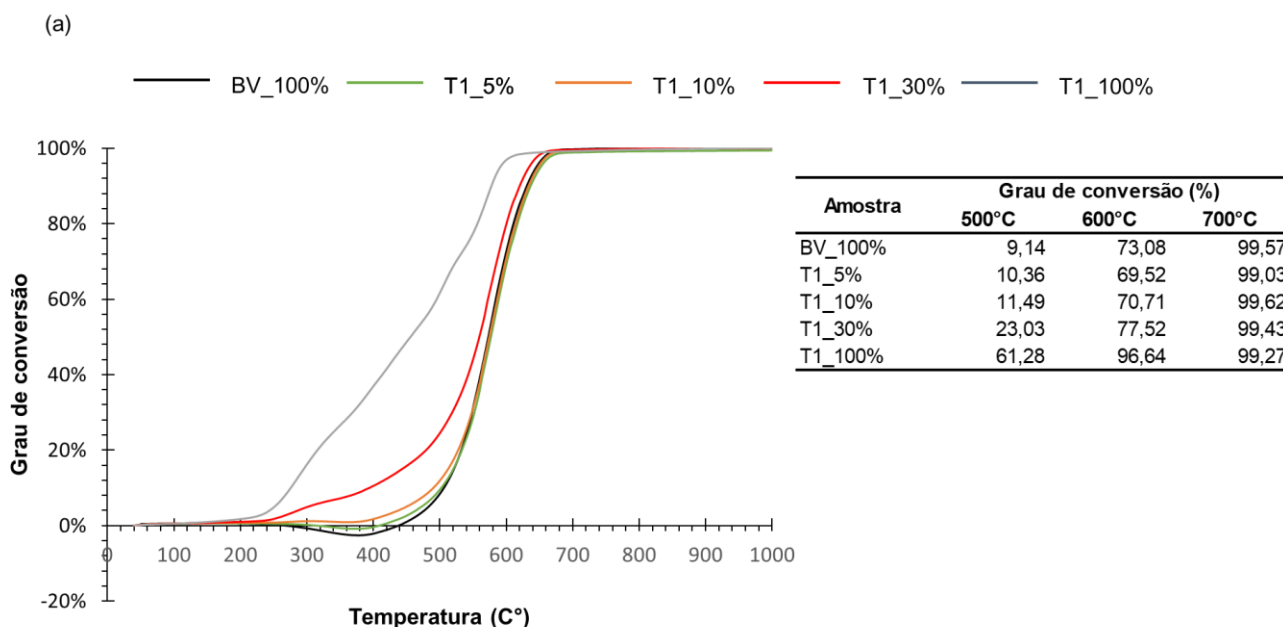


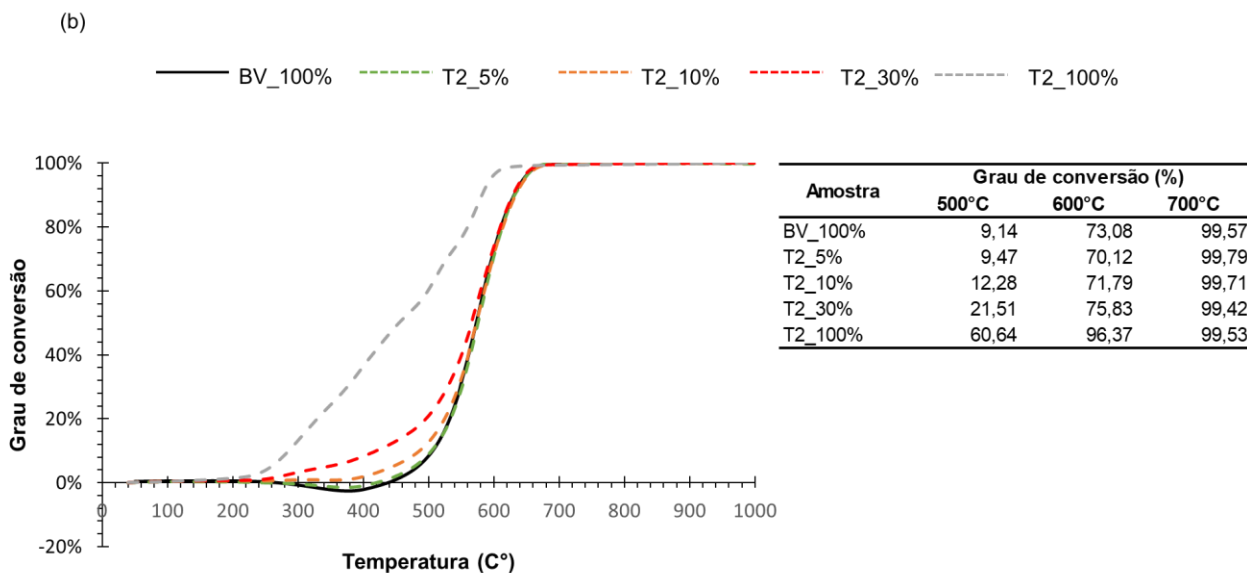
Mesmo apresentando temperaturas de pico semelhantes, é possível avaliar que houve diferenças significativas na taxa máxima de reação a partir de 30% de adição. Este efeito pode estar associado ao alto teor de cinzas das amostras dos pneus inservíveis utilizadas, onde a partir de um certo nível de adição a matéria de origem

inorgânica do pneu acaba reduzindo a quantidade de energia disponível para a combustão do *char* do carvão. Porém, o fato de não ter sido identificadas diferenças entre 5 e 10% de adição indica que a adição de pneus inservíveis não foi o suficiente para afetar o comportamento de suporte da combustão nestes níveis, o que é um fator positivo para avaliar a viabilidade de injeção de pneus inservíveis em PCI.

Outro aspecto que indica a existência do efeito de suporte de combustão da adição de pneu inservível foi o comportamento dos graus de conversão ao longo do aquecimento. A Figura 5.18 apresenta estes comportamentos referente aos combustíveis individuais e suas misturas, assim como os graus de conversão médias referentes às temperaturas de 500, 600 e 700°C, utilizadas para execução da análise estatística.

Figura 5.18 – Graus de conversão ao longo da temperatura para (a) T1_100% e (b) T2_100%

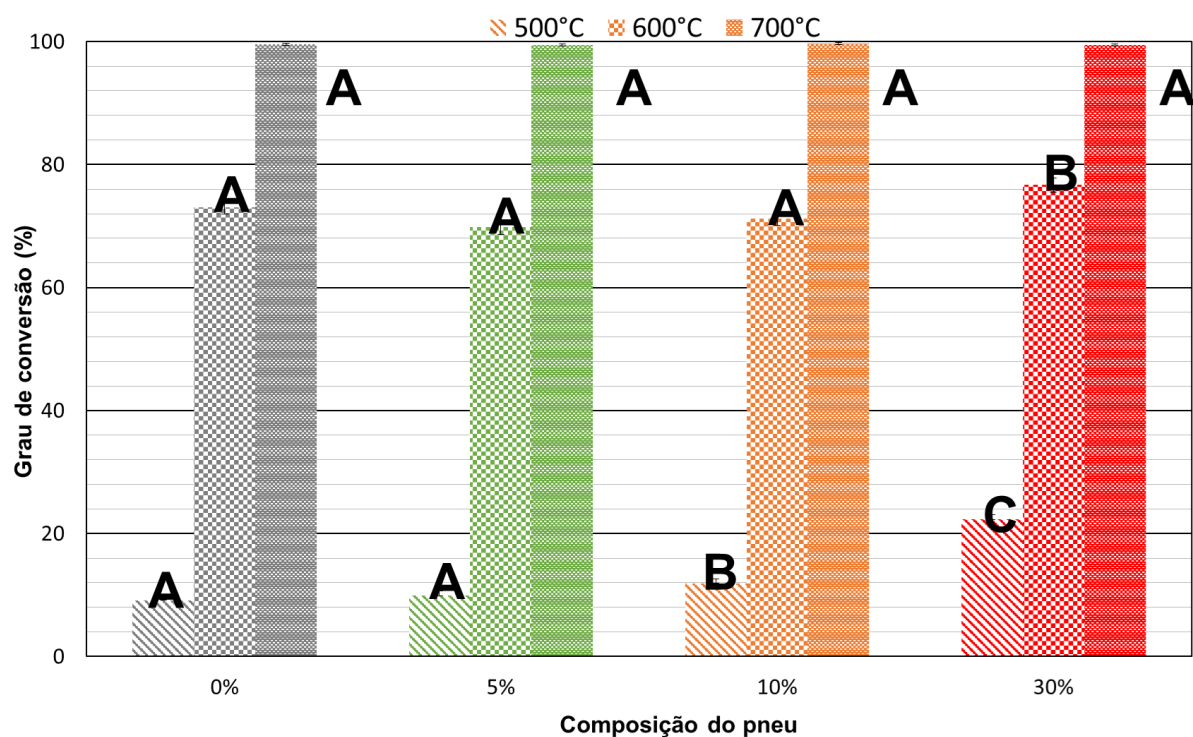




Analisando as curvas, nota-se que a adição de ambas as amostras de pneus inservíveis influenciou na graus de conversão do carvão de maneira semelhante, com a análise estatística não revelando efeito significativo do tipo de amostra de pneu no grau de conversão. Durante a combustão das misturas, espera-se que o elevado calor de combustão do pneu originário das altas quantidades de voláteis até 500°C, acaba absorvido pelo carvão pulverizado, gerando o aumento do calor acumulado pelo carvão, resultando no aumento do grau das inflexões das curvas nesta região na figura (nesta região as curvas se aproximam da curva de combustão do pneu inservível). É perceptível que este efeito de suporte aumentou de maneira geral com o aumento do grau de adição de pneu, melhorando significativamente o comportamento de combustão do carvão. Dessa forma, é esperado que, nas misturas, o carvão alcance o calor acumulado mais alto do que o calor de dissipação antes do tempo que obteria o carvão puro, antecipando a ignição. (ZHANG, REN, *et al.*, 2012a); (YAN, ZHANG, *et al.*, 2015).

A Figura 5.19 apresenta o gráfico do efeito da composição de pneu inservível nas misturas sobre os graus de conversão médios. Para o caso deste efeito, houve a distinção estatísticas em três grupos para cada temperatura: A, de menor grau de conversão; B, de grau de conversão intermediário; e C, de maior grau de conversão.

Figura 5.19 - Efeito da composição de pneu inservível sobre os graus de conversão médias, com respectivos desvios padrões e classificação estatística dos grupos (A, B e C)



Segundo Zhang *et al* (2012b), espera-se que, nos momentos iniciais, predomine a combustão incompleta da parcela de pneu inservível na mistura, promovendo maior liberação de CO e outros voláteis do que em relação ao carvão original, melhorando a velocidade de combustão do carvão. Pela figura, pode-se identificar diferenças significativas do grau de conversão até a temperatura de 500°C a partir da adição de 10% de pneu inservível, que está de acordo com o aumento da inflexão das curvas identificado na Figura 5.18, indicando que os pneus determinaram a combustão naquele período, atuando de fato como antecipadores da reação a partir daquele nível de adição.

Entretanto, também segundo os autores, no período posterior há tendência do esgotamento da desvolatilização do pneu. Isto significa que, devido aos pneus não apresentarem teor de carbono fixo elevado, os graus de conversão passam a ser mais baixos devido ao baixo teor de matéria orgânica restante para reagir após os momentos iniciais de combustão. Especificamente pneus com elevados teores de cinzas, ainda contribuiria com a redução da combustibilidade nesta região devido a absorção de

energia pela matéria de origem inorgânica. Dessa forma, a combustão neste período passaria a ser determinada pela combustão do carvão, indicando a provável incapacidade do pneu inservível de melhorar a combustibilidade do carvão pulverizado em períodos posteriores de queima. Porém, assim como no estudo de Zhang, isto não implicou que as amostras de pneus estudadas neste trabalho não apresentassem reatividade alta o suficiente para dar continuidade à combustão, de forma a garantir a manutenção do comportamento de combustão do carvão.

De acordo com a Figura 5.19, na faixa de temperatura entre 500 e 600°C, correspondente à região de ignição do carvão e início da oxidação do *char* do carvão e das amostras de pneus, a análise estatística constatou que não houve redução significativa do grau de conversão com aumento de 5 e 10%, havendo aumento significativo apenas a partir de 30% de adição, indicando que nesta região o carvão passa a controlar a combustão, mas sem ser constatado piora no comportamento da mistura. Já na faixa final de oxidação do *char*, entre 600 e 700°C, não foi identificado diferenças significativas nos graus de conversão do carvão pela adição de pneus inservíveis nestes últimos momentos da combustão, garantindo que a combustão esgotasse em momentos semelhantes. A principal resposta para isso é a alta reatividade dos *chars* dos pneus, que em momentos finais da combustão ainda apresentaram quantidades de voláteis que interagiram com a estrutura mais porosa do *char* do carvão, liberando energia que compensou a energia absorvida pela matéria de origem inorgânica presente na mistura. Portanto, os resultados indicam que os *chars* das amostras de pneus inservíveis T1_100% e T2_100% garantiram de fato o suporte da combustão do *char* do carvão.

Para misturas com 5% de adição das amostras de pneus, não foi constatado melhora no grau de conversão do carvão, com maior dificuldade de suporte da combustão devido à baixa contribuição de voláteis comparado aos demais níveis. Já para 30% de adição, foi constatado os melhores comportamento dos graus de conversão ao longo do aquecimento, devido à alta contribuição dos voláteis em gerar *chars* de carvões mais reativos. Porém, nesse nível de adição espera-se que haja um elevado teor de cinzas, próximo a 12% segundo a análise imediata na Tabela 5.4, que ultrapasse o limite especificado do alto-forno (CARPENTER, 2006). Dessa forma, a adição de 10% de pneu

inservível é a que apresentou o melhor balanço, uma vez que contribui para a melhora do comportamento de combustão e não ultrapassa o limite do teor de cinzas exigido.

Por fim, os resultados demonstram que adicionar pneu inservível pulverizado ao carvão no PCI pode aumentar a velocidade de combustão do carvão e o grau de conversão durante a ignição, e ainda gerar *chars* que garantem o suporte da combustão nos momentos finais do processo. Esta análise está de acordo com o encontrado em testes de termobalança onde foram avaliados a viabilidade de adição de pneus inservíveis em carvões para PCI, tanto com baixos teor de cinzas (ZHANG, REN, *et al.*, 2012a), quanto altos (YAN, ZHANG, *et al.*, 2015).

6 CONCLUSÕES

- A partir da revisão sistemática realizada foi possível avaliar que existe uma tendência dos estudos de uso de pneus inservíveis na siderurgia em três principais rotas: forno elétrico a arco (FEA), coqueificação e injeção de carvão pulverização (PCI), sendo esta última com um universo menor de trabalhos. Comparado às demais rotas, o Brasil apresenta um alto nível contribuição.
- Os lotes de pneus inservíveis apresentaram alta heterogeneidade de algumas propriedades químicas, chegando a variar de 12,70 a 19,30% o teor de cinzas. A média do teor de cinzas foi mais alta do que a média encontrada na literatura.
- Cada pneu apresentou três faixas granulométricas predominantes de composição química distintas entre si: 600-300 μm ; 300-150 μm e 150 μm .
- Ambas as amostras de pneus apresentaram cinzas com elevados teores de fósforo e mais básicas do que as do carvão mineral. O teor de álcalis inferior encontrado é ponto positivo para a operação do alto-forno. Todas as temperaturas características das cinzas dos dois pneus inservíveis foram inferiores às do carvão mineral. Entretanto, os intervalos de fusão são significativamente baixos, sendo um fator positivo para injeção.
- Com exceção das misturas com 30% de pneu inservível, todas as demais apresentaram teor de cinzas dentro da faixa adequada para injeção.
- Todos os combustíveis e misturas apresentaram poder calorífico superior recomendados para PCI.
- Houve efeito sinérgico positivo nos poderes caloríficos na adição de ambas as amostras de pneus dentro do intervalo de composição estudado.
- Pneus inservíveis iniciaram a pirólise mais rapidamente do que o carvão, com maior liberação de voláteis. A degradação ocorreu quase que totalmente na região de menor temperatura.
- Os ensaios de combustão das amostras de pneus inservíveis identificaram quatro regiões reacionais: degradação dos componentes básicos do pneu (região I); desvolatilização primária do conteúdo polimérico do pneu (região II);

desvolatilização secundária do conteúdo polimérico e formação do *char* do pneu (região III); combustão do *char* de pneu (região IV).

- De forma geral, os *chars* dos dois pneus inservíveis apresentaram menor temperatura de pico média do que o *char* do carvão, apresentando uma melhor combustibilidade.
- Houve efeito significativo das faixas granulométricas no comportamento de combustão apenas nas regiões I e II.
- Recomenda-se o uso de granulometrias maiores, na faixa de 600 - 300 μm , devido aos menores custos de moagem e menor geração de finos.
- Os ensaios de co-pirólise puderam auxiliar no entendimento do comportamento dos ensaios de co-combustão das misturas, uma vez que constataram que a adição de pneus inservíveis promoveu uma melhora de pirólise do carvão pulverizado na região de temperatura mais baixa, gerando uma diminuição de sua temperatura de ignição a partir da alta liberação de voláteis promovida pela desvolatilização prioritária dos pneus nesta região.
- O comportamento de co-combustão das misturas correspondeu à soma dos comportamentos individuais da combustão dos seus constituintes individuais. A combustão da mistura foi controlada pelo pneu inservível na região de liberação dos voláteis, e pelo carvão mineral na região de oxidação dos *chars*.
- A adição de pneu inservível nas misturas com carvão reduziu a temperatura de ignição do carvão pulverizado durante a co-combustão, sendo essa redução associada à alta liberação de voláteis das amostras de pneus percebida nos ensaios de pirólise.
- A associação do alto conteúdo volátil liberado pelas amostras de T1_100% e T2_100% com a alta reatividade dos *chars* destas amostras de pneus inservíveis promoveram o efeito de suporte da combustão do *char* do carvão, aumentando o grau de conversão nos momentos iniciais, e garantindo a manutenção dos graus de conversão nos momentos finais de combustão.
- A adição de 30% promoveu a diminuição da taxa máxima de reação da mistura, podendo estar associada ao alto teor de cinzas das amostras dos pneus inservíveis utilizadas, onde a partir de um certo nível de adição a matéria de

origem inorgânica do pneu acaba reduzindo a quantidade de energia disponível para a combustão do *char* do carvão.

- A adição de 10% de pneu inservível foi a que apresentou o comportamento otimizado, com o melhor balanço entre a melhora do comportamento de combustão e o limite do teor de cinzas exigido para PCI.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de reatividade ao CO₂ para os *chars* de pneus inservíveis e suas misturas com carvões em termobalança;
- Estudo da morfologia e das áreas superficiais dos *chars* gerados de pneus inservíveis e suas misturas nos ensaios de combustão;
- Avaliação dos impactos econômicos e ambientais do uso de pneus inservíveis dentro das rotas siderúrgicas, avaliando os custos e benefícios desde a obtenção do resíduo, passando pelo seu processo de corte, pulverização, e separação, até o transporte e a inserção do pneu em sua aplicação na siderurgia;
- Investigação dos impactos ambientais a partir da avaliação dos níveis de emissões e da composição dos gases da combustão do pneu inservível com alto teor de matéria mineral;
- Estudo de combustibilidade das amostras de pneus inservíveis e suas misturas com carvões em um simulador da zona de combustão do alto-forno, para avaliar a combustibilidade em condições mais próximas do alto-forno, com distinções do comportamento em termobalança para um obtido em um regime dinâmico e livre de barreiras difusionais, podendo indicar a real efetividade do uso de carvões e pneus inservíveis em PCI.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABTLP. Associação Brasileira de Transporte e Logística de Produtos Perigosos. **Informativos ABTLP - Brasil reciclou cerca de 92 milhões de pneus no ano passado**, 2017. Disponível em: <<http://www.abtlp.org.br/index.php/brasil-reciclou-cerca-de-92-milhoes-de-pneus-no-ano-passado/>>. Acesso em: 1 ago. 2021.

ACEVEDO, B.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R. Pyrolysis of blends of coal and tyre wastes in a fixed bed reactor and a rotary oven. **Fuel**, v. 113, p. 817-825, nov. 2013.

AGRA, A. A. **Microestrutura porosa do coque: dependência das propriedades dos carvões de origem e relação com a sua resistência mecânica**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2019.

AINC. **Guia do Utilizador do Negro de Fumo**. Associação Internacional de Negro de Fumo (AINC). Entidade Multicontinental (América do Norte, Europa e Ásia-Pacífico), p. 36. 2016.

AKIYAMA, T.; KAJIWARA, Y. Generation of fine in blast furnace at high rate PCI. **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**, Oxford, UK: Pergamon - Elsevier Science, n. 1, p. 169 - 210, 2000.

ALFAYEZ, S. A.; SULEIMAN, A.; NEHDI, M. L. Recycling Tire Rubber in Asphalt Pavements: State of the Art. **Sustainability**, Londres, out. 2020. 1-15.

ALONSO, M. J. G. et al. Physicochemical transformation of coal particles during pyrolysis and combustion. **Fuel**, v. 80, p. 1857-1870, 2001.

AMBROSIO, D. F.; BENEDUCE, F. Recycling of tire rubber in eletric arc furnace. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 397-401, setembro 2019.

ANDRIETTA, A. J. **Pneus e meio ambiente um grande problema requer uma grande solução.**, 2002. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/15706935/Pneus-e-Meio-Ambiente>>. Acesso em: 18 dez. 2020.

ANIP. Associação Nacional de Indústrias Pneumáticas. **Mapa das 20 plantas da indústria de pneus o Brasil**, 2021a. Disponível em: <<https://www.anip.org.br/sitenovo/wp-content/uploads/2021/02/F%C3%A1bricas.pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2021.

ANIP. Associação Nacional de Indústrias Pneumáticas. **Relatório - Vendas Totais de pneumáticos (reposição + montadoras + exportação) 2020**, 2021b. Disponível em: <<https://www.anip.org.br/sitenovo/wp-content/uploads/2021/02/Vendas-totais.pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2021.

ASSIS, P. S.; BATISTA, W. Avanços na injeção de carvões pulverizados para sua aplicação em altos-fornos. **REM - Revista Escola de Minas**, v. 56, n. 4, p. 281-285, 2003.

ASSOCIATION RUBBER MANUFACTURERS. **Scrap Tire Markets US - 2004 Edition**. 1. ed. Estados Unidos da América: RMA, v. 1, 2005.

ASSOCIATION, W. Blast furnace iron production 2016. **Worldsteel Association**, 2017. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/statistics/BFI-production.html>>. Acesso em: 1 Oct 2018.

ATAL, A.; LEVANDIS, Y. A. Comparison of the combustion behaviour of pulverized waste tyres and coal. **Fuel**, v. 74, n. 11, p. 1570-1581, Nov. 1995.

AUTO-START. Auto-Start: Artigos, Notícias e Informações sobre Carros e Pneus. **Qual a diferença de um pneu Diagonal para um Radial?**, 2013. Disponível em:

<<https://www.autostart.com.br/carros/qual-diferenca-pneu-diagonal-radial/>>. Acesso em: 18 out. 2021.

AYDIN, H.; İLKILIÇ, C. Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. **Fuel**, v. 102, n. 1, p. 605-612, dez. 2012.

AYLON, E. et al. Waste Tire Pyrolysis: Comparison between Fixed Bed Reactor and Moving Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 12, p. 4029-4033, jun. 2008.

BABICH, A.; GUDENAU, H. W.; MAVROMMATIS, K. T. **Ironmaking - textbook**. Aachen: RWTH Aachen University, 2008.

BAGATINI, M. C. **Estudo de fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química e mineralógica**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Metalúrgica e de Minas- PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre. 2007.

BARBIERI, C. C. T. **Estudo de carvões e biomassa visando a combustão em alto-forno**. Dissertação submetida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre. 2013.

BARNHART, R. R. Rubber Compounding. In: KIRK-OTHMER **Concise Encyclopedia of Chemical Technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 1985.

BENNETT, P. A. **Advantages of Low Volatile Coals for PCI**. Austrália: Coal Tech, 1997.

BISWAS, A. K. **Principles of blast furnace ironmaking - theory and practice**. Brisbane, Cotha: Paperback, 1981.

BÖSENHOFFER, M. et al. Suitability of Pulverised Coal Testing Facilities for Blast Furnace Applications. **Ironmaking & Steelmaking**, p. 1-12, Jan. 2019.

CÂMARA LEGISLATIVA. Câmara Legislativa. **Projeto de Lei nº 6.136, de 2005**, 2005. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=5470C872EBE17055E7A4546E3DC3A1B4.proposicoesWebExterno1?codteor=355239&filenome=EMP+6/2005+%3D%3E+PL+6136/2005>. Acesso em: 31 jul. 2021.

CAMERON, I. et al. **Blast Furnace Ironmaking - Analysis, Control, and Optimization**. Amsterdam: Elsevier, 2020.

CAMPOS, A. M. A. et al. **Evaluation of using tire waste into charcoal or coke blast furnaces**. AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings. [S.l.]: [s.n.]. 2013. p. 675-684.

CAMPOS, A. M. A.; NOVACK, K.; ASSIS, P. S. Selection of materials for blast furnace injection using quality indicators. **Metallurgy and materials**, Ouro Preto, Brasil, v. 72, n. 1, p. 119 - 123, Jan 2019.

CAPTE-ME. Captação de Fundos para ONG's. **Como pneus inservíveis devem ser descartados e reutilizados**, 2017. Disponível em: <<http://capteme.com.br/site/2017/10/17/como-pneus-inserviveis-devem-ser-descartados-e-reutilizados/>>. Acesso em: 31 jul. 2021.

CARPENTER, A. M. **Coal Classification**. London: IEA Coal Research, 1988.

CARPENTER, A. M. **Use of PCI in blast furnaces**. London: IEA Coal Research, 2006.

CARPENTER, A. M.; SKORUPSKA, N. M. **Coal combustion - analysis and testing (Série IEACR)**. 1. ed. Londres: IEA Coal Research, v. 1, 1993.

CHOUDHURY, N. et al. Influence of Rank and Macerals on the Burnout Behaviour of Pulverized Indian Coal. **International Journal of Coal Geology**, v. 74, n. 2, p. 145-153, abr. 2008.

CLOKE, M.; LESTER, E. Characterization of Coals for Combustion Using Petrographic Analysis: A Review. **Fuel**, v. 73, n. 3, p. 315 - 320, mar. 1994.

COELHO, R. J. et al. Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação. **Metalurgia e Materiais**, Ouro Preto, v. 57, n. 1, p. 27 - 32, mar 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 416 de 30 de Setembro de 2009**, 2009. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=616>>. Acesso em: 30 mar. 2021.

CONESA, J. A. et al. Kinetic model for the combustion of tyre wastes. **Fuel**, v. 77, n. 13, p. 1469-1475, out. 1998.

CRELLING, J. C. **Coal combustion under conditions of blast furnace injection**. In: Ironmaking Conference, n., 1995, Proceedings...: 1995. p. 73-79.

CRELLING, J. C. et al. Combustion characteristics of selected whole coals and. **Fuel**, v. 71, n. 2, p. 151-158, fev. 1992.

CUNFLIFFE, A. M.; WILLIAMS, P. T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tires. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 44, p. 131-152, 1998.

DAHKWAH, J. et al. Reduction of FeO in EAF Steelmaking Slag by Blends of Metallurgical Coke and End-of-Life Tyres. **Steel Research International**, Sydney, v. 83, n. 1, p. 766-774, ago. 2012.

DAI, X. et al. Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. **Energy**, v. 26, p. 385-389, 2001.

DEFENDI, G. A. **Caracterização da cinética de reação e comportamento das cinzas dos**. Tese submetida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, RS. 2006.

DENO, T.; OKUNO, Y. Hight rate PCI operation in Japan. In: ISHII, K. **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1st. ed. Netherlands: Pergamon, 2000. p. 37 - 62.

DÍEZ, C. et al. Pyolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value the product recovered. **Waste Management**, v. 24, p. 463-469, 2004.

DIEZ, C. et al. Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1, p. 254-258, ago. 2005.

DOURADO, D. C. et al. Determinação do poder calorífico e análise elementar de pneus automotivos inservíveis. **Espacios**, v. 39, n. 4, p. 20 - 35, 2018.

EVANS, A.; EVANS, R. **The composition of a tyre: Typical components**. Oxford University. Banbury, p. 1-5. 2006.

FAUSTINO, O.; LEITE, E. Desenvolvimento sustentável e o fenômeno do empreendedorismo com pneus inservíveis: um estudo de caso na “pneu verde”, 5, 17 jan. 2014. 344.

FERNANDES, I. D.; MERGUEL, N. M. D.; SÁNCHEZ, J. C. Amostragem e caracterização físico química. In: TEIXEIRA, E. C. **Meio Ambiente e Carvão, Impactos da Exploração e Utilização**. Porto Alegre: FEPA, 2002.

FERNANDES, M. V. **Efeito do Tipo de Carvão Injetado nas Ventaneiras do Alto-Forno no Consumo de Combustíveis (Fuel Rate)**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG. 2007.

FERNÁNDEZ, A. M.; BARRIOCANAL, C.; DÍAZ-FAES, E. Recycling tyre wastes as additives in industrial coal blends for cokemaking. **Fuel Processing Technology**, Oviedo, Spain, v. 132, p. 173-179, January 2015.

FILHO, G. A.; SALIERNO, G. F.; ASSIS, P. S. Technical and environmental considerations of the injection of tire into blast furnace tuyeres. **TMS - The Minerals, Metals & Materials Society**, Ouro Preto, v. 9, 2006.

FLORES, B. D. **Avaliação experimental em forno piloto da influência de um carvão colombiano de alta heterogeneidade e de carvões de alto e baixo volátil na qualidade do coque**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2014a.

FLORES, B. D. **Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2014b.

FLORES, B. D. Effect of Charcoal Blending with a Vitrinite Rich Coking Coal on Coke Reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 97 - 105, jan. 2017a.

FLORES, B. D. How Coke Optical Texture Became a Relevant Tool for Understanding Coal Blending and Coke Quality. **Fuel Processing Technology**, v. 164, p. 13 - 23, set. 2017b.

FLORES, B. D. **Estudo do comportamento termoplástico do carvão da camada barro branco (Santa Catarina - Brasil) e sua influência no processo de coqueificação**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2018.

FONTANA, A. et al. Polymer injection technology as foaming slag agent in the EAF: Operations in Australia and Thailand. **SEASI Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute)**, v. 41, p. 30-39, jan. 2012.

FRAGOSO, H. P. **Avaliação da combustibilidade de carvões em simulador de PCI: evolução da metodologia de operação**. Dissertação submetida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, RS. 2019.

FRAGOSO, H. P. et al. Combustion Behavior of Granulated and Pulverized Coal in a PCI Rig: Combustibility and Pressure Variation Analysis. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 1-6, out. 2019.

FROHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H. D. The effect of filler –filler and filler– elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 1, p. 449-460, abril 2005.

GARCÍA, L. et al. Tecnología de fabricación de arrabio con la inyección de combustibles y otros materiales por toberas en el horno alto. I Parte. Características de los combustibles auxiliares y su influencia en el proceso del horno alto. **Revista de Metalurgia**, v. 34, n. 1, p. 51-59, fev. 1998.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VLIET, C. V. D. **Modern blast furnace ironmaking - an introduction**. 2ª. ed. Amsterdam: IOS Press, 2009.

GHETTI, P. DTG combustion behaviour of coal. Correlations with proximate and ultimate analysis data. **Fuel**, v. 65, n. 5, p. 636-639, mai. 1986.

GHIGGI, M. L. F. **Comportamento de Cinzas de misturas de carvões para PCI de alto-forno em teste de fusibilidade e de viscosidade – relação com a composição química e mineralógica**. Dissertação submetida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, p. 127. 2013.

GIERÉ, R.; SMITH, K.; BLACKFORD, M. Chemical composition of fuels and emissions from a coal + tire combustion experiment in a power station. **Fuel**, Freiburg, v. 85, n. 1, p. 2278–2285, June 2006.

GONZÁLEZ, J. F. et al. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 667-683, 2001.

GRISON, E. C. **Borracha e seus Aditivos, Componentes, influências e segredos**. 1. ed. Porto Alegre: Letra e Vida, 2010.

HEIDEMAN, G. **Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur vulcanization of Rubber Compounds; mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives**. Tese defendida pela University of Twente, Enschede. the Netherlands. 2004.

HILL, D. G. et al. Blast Furnace Granular Coal Injection at Bethlehem Steel's Burns Harbor Plant. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 25, n. 1, p. 49-65, jan. 2004.

HOFFMAN, W. **Rubber Technology Handbook**. Nova York: Hanser, 1989.

HUSSON-TISSIER, B. et al. A new scrap grade for the steel industry: Steel wire recycling from the treatment of end-of-life tires. **Revue de Métallurgie**, v. 107, p. 345-351, out. 2010.

HUTNY, W. P.; LEE, G. K.; PRICE, J. T. Fundamentals of coal combustion during injection into a blast furnace. **Progress in Energy and Combustion Science**, Ottawa, Canadá, v. 17, n. 4, p. 373 - 395, Mar. 1991.

IABR. Anuário Estatístico. **Instituto Aço Brasil**, 2021. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2021/07/Anuario_Completo_2021.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2022.

ISLAM, M. R.; HANIU, H.; BEG, M. R. A. Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tyre waste - product yields, compositions and related properties. **Fuel**, v. 87, p. 3112-3122, 2008.

JUMA, M. et al. Pyrolysis and combustion of Scrap tyre. **Petroleum and Coal**, v. 48, n. 1, p. 15-26, jan. 2006.

KAMIMURA, E. **Potencial dos resíduos de borracha de pneus pela indústria da construção civil**. Dissertação de Mestrado De Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Florianópolis. 2002.

KAMINSKY, W.; MENNERICH, C.; ZHANG, Z. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1, p. 334-337, maio 2009.

KAR, Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite. **Waste Management**, v. 31, p. 1772-1782, 2011.

KEM, A. Y. Use of Alternative Carbon Sources for Slag Foaming in Electric Arc Furnaces. **Metallurgist**, Rostov-on-Don, v. 61, n. 9, p. 751-757, jan. 2018.

KIM, S.; PARK, J. K.; CHUN, H.-D. Pyrolysis Kinetics of Scrap Tire Rubbers. I: Using DTG and TGA. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, n. 7, p. 507-514, jul. 1995.

KUROSE, R.; IKEDA, M.; MAKINO, H. Combustion characteristics of high ash coal in a pulverized coal combustion. **Fuel**, v. 80, n. 10, p. 1447-1455, 2001.

KYARI, M.; CUNLIFFE, A.; WILLIAMS, P. T. Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 3, p. 1165-1173, maio 2005.

LARGARINHO, C.; TENÓRIO, J. A. S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. **Polímeros**, 18, jun. 2008. 106-118.

LARSEN, M. B. et al. Kinetics of tyre char oxidation under combustion conditions. **Fuel**, Valby, Denmark, v. 86, p. 2343–2350, Feb 2007.

LARSEN, M. et al. Devolatilization characteristics of large particles of tyre rubber under combustion conditions. **Fuel**, v. 85, p. 1335-1345, jul. 2006.

LECTARD, E.; HESS, E.; LIN, R. Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction. **Revue de Métallurgie**, v. 101, n. 1, p. 31-38, jan. 2004.

LEEDER, W. R. Additions of discarded automobile tyres to coke-oven blends. **Fuel**, v. 53, n. 4, p. 283-284, 1974.

LEUNG, D. Y. C.; WANG, C. L. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 45, n. 2, p. 153-169, maio 1998.

LI, H. et al. Reactivity Study of Two Coal Chars Produced in a Drop-Tube Furnace and a Pulverized Coal Injection Rig. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 8, p. 4690-4695, ago. 2012.

LI, S.-Q. et al. Pilot scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 5133-5145, 2004.

LI, X. et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. **Thermochimica Acta**, Wuhan, v. 441, n. 1, p. 79 - 83, Jan. 2006.

LIMA, G. P. K. L. et al. **Comportamento de carvões na combustão visando PCI e sua relação com as características químicas, físicas e petrográficas**. Trabalho aprovado para o 50º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 8º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro - ABM Week 6ª edição. São Paulo: ABM. 2021. p. 10.

LIU, X. et al. Study on Improving Quality of Coke Co-coked With Addition of Waste Tire. **Iron and Steel**, v. 41, n. 6, p. 17-21, 2006.

LIU, X. et al. A review on co-pyrolysis of coal and oil shale to produce coke. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1-9, abril 2019.

LU, L.; SAHAJWALLA, V.; HARRIS, D. Characteristics of chars prepared from various pulverized coals at different temperatures using drop-tube furnace. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 869 - 876, 2000.

LV, T. et al. Enhanced Combustion of Bituminous Coal and Semicoke Mixture by Ferric Oxide with Thermographic and Kinetic Analyses. **Materials**, v. 14, p. 1-14, dez. 2021.

MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and Technology of Rubber**. 1. ed. Saint Louis: Elsevier Science, v. 1, 2014.

MARLIÈRE, E.; LIN, R.; ZEWE, H. Productivity and quality of pulverised coal for increasing blast furnace injections. **European Publication, Luxembourg, EUR.**, v. 21728, p. 193, 2005.

MAROUFI, S. et al. Study of Reaction Between Slag and Carbonaceous Materials. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Sidney, v. 48, n. 1, p. 1-8, jun. 2017.

MARTINEZ, J. et al. Waste tyre pyrolysis – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, n. 1, p. 179–213, jul. 2013.

MATHIESON, J. et al. **Use of biomass in the iron and steel industry - An Australian perspective**. 1st International Conference on Energy Efficiency and CO2 Reduction in the Steel Industry (EECR Steel 2011). [S.l.]: [s.n.]. 2011. p. 11.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatório de Pneumáticos: Resolução Conama nº 416/09,** 2020. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/phocadownload/pneus/relatoriopneumaticos/2021-03-03-%20Ibama-Relatorio_Pneumaticos_2020_com_capa___terceira_versao.pdf>. Acesso em: 08 abril 2021.

MORESCO, S. **Desenvolvimento de bandas de rodagem para pneus de automóvel com aditivos alternativos**. Dissertação submetida no Programa de Pós-Graduação em

Engenharia e Ciência dos Materiais - Universidade de Caxias do Sul (UCS). Caxias do Sul, RS. 2013.

MORGAN, P. A.; ROBERTSON, S. D.; UNSWORTH, J. F. Combustion studies by thermogravimetric analysis - 1. Coal Oxidation. **Fuel**, v. 65, n. 11, p. 1546-1551, nov. 1986.

MOTTA, F. G. A cadeia de destinação dos pneus inservíveis: o papel da regulação e do desenvolvimento tecnológico. **Ambiente & Sociedade**, 11, jun. 2008. 167-184.

MOTTA, R. S. N. **Automação e controle de sistemas de injeção de carvão pulverizado em altos-fornos**. Universidade Federal de Itajaúba. Itajubá, MG. 2011.

MOTTA, R. S. N. **Sistemas de Injeção de Materiais Pulverizados em Altos-Fornos e Aciarias**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2015.

MURILLO, R. et al. The application of thermal processes to valorise waste tyre. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 143-147, 2006.

NAJI, H. **Rheological Properties, Normal and Elevated Temperature and Shrinkage Behavior of Self Compacting Rubberized Concrete**. Tese defendida na University of Anbar. Anbar, Iraque. 2018.

NAKAO, Y.; YAMAMOTO, K. **Waste Tire Recycle and Its Collection System**. Hirohata Works. Hirohata, p. 21-24. 2002.

NANDI, B. N.; BROWN, T. D.; LEE, G. K. Inert Coal Macerals in Combustion. **Fuel**, v. 56, n. 2, p. 125-130, abr. 1977.

NARUSE, I.; INADA, T. Characteristics of pulverized coal combustion. In: ISHII, K. **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1st. ed. Netherlands: Pergamon, 2000. p. 15-34.

NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos - pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. [S.l.]: Artmed Editora S.A., v. 1, 2010.

NITTLETON, M. A.; STIRLING, R. The combustion of clouds of coal particles in shock heated oxygen. **Proc. of Roy. Soc.**, Londres, v. 322, p. 207-221, 1971.

NORMAN, D. T. **Rubber Grades Carbon Blacks - Vanderbilt Rubber Handbook**. 13. ed. [S.l.]: [s.n.].

OGADA, T.; WERTHER, J. Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed: Release and combustion of the volatiles. **Fuel**, Hamburg, v. 75, n. 5, p. 617-626, abril 1996.

OKOLI, C. A Guide to Conducting a Standalone Systematic Literature Review. **Communications of the Association for Information Systems**, v. 37, n. 1, p. 879-910, nov. 2015.

OLLERO, P. et al. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination. **Fuel**, v. 81, n. 5, p. 189-200, 2002.

OSÓRIO, E. **Utilização de carvões da jazida de chico-lomã para a produção de coque**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 1997.

OSÓRIO, E. et al. Non-Isothermal Combustion Behaviour of Coal Blends in a Thermobalance as Seen by Optical Microscopy. **Thermochemica Acta**, v. 475, n. 1-2, p. 1-7, set. 2008.

OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Utilização do Carvão na Siderurgia. In: TEIXEIRA, E. C. **Meio Ambiente e Carvão, Impactos da Exploração e Utilização**. Porto Alegre: FEPAM, 2002. p. 1-32.

PAN, D. et al. Thermogravimetric and Kinetic Analysis of Co-Combustion of Waste Tires and Coal Blends. **ACS Omega**, v. 6, n. 1, p. 5479–5484, jul. 2021.

PARRES, F.; CRESPO-AMORÓS, J. E.; NADAL-GISBERT, A. Characterization of fibers obtained from shredded tires. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2136-2142, abril 2009.

PAVLOVICH, L. B. et al. Using polymer waste in coke production. **Coke and Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 287-295, ago. 2016.

PAVLOVICH, L. B.; SOLOVYOVA, N. Y.; STRAKHOV, V. M. Utilizing waste tires with steel cord in coke production. **Coke and Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 119-126, mar. 2017.

PERES, A. C. C. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 61, 2006.

PINHEIRO, B. C.; BARROS, R. S. A.; ASSIS, P. S. **Combustion Rate Evaluation for Tires Blends Considering their Injection into the Blast Furnace Tuyere**. AISTech 2010 Proceedings. Pittsburgh, USA: [s.n.]. 2010. p. 661-666.

POCKLINGTON, J. E. A safer alternative to aromatic process oils.. **Tire Technology International**, v. 43, n. 3, p. 12-17, 1998.

POHLMANN, J. G. **Avaliação da reatividade ao CO₂ de chars obtidos em atmosferas convencional (O₂-N₂) e de oxi-combustão (O₂-CO₂) com vistas à aplicação no alto-forno**. Dissertação submetida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, RS. 2010.

POHLMANN, J. G. **Avaliação da combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e carvões com vistas à injeção em altos-fornos**. Tese submetida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, RS. 2014.

POHLMANN, J. G. et al. **Evaluation of combustibility of biomasses aiming at blast furnace injection**. In: 6 International Congress on the Science and Technology of Ironmaking – ICSTI, 42 International Meeting on Ironmaking and 13 International Symposium on Iron Ore. Rio de Janeiro: ABM Proceedings. 2012. p. 1828-1835.

POHLMANN, J. G. et al. Pulverized Combustion under Conventional (O_2/N_2) and Oxy-Fuel (O_2/CO_2) Conditions of Biomasses Treated at Different Temperatures. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 174-182, jan. 2017.

RAMESAN, M. T. Thermogravimetric analysis, flammability and oil resistance properties in natural rubber and dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber blends. **Reactive and Functional Polymers**, v. 59, n. 3, p. 267-274, jun. 2004.

RAMOS, L. S. N. **A logística Reversa de Pneus Inservíveis: O problema da Localização dos Pontos de Coleta**. Dissertação submetida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, p. 99. 2005.

RECICLANIP. Reciclanip. **Volume de Pneus Destinados**, 2021. Disponível em: <<https://www.reciclanip.org.br/destinados/>>. Acesso em: 30 mar. 2021.

RIBEIRO, J. L.; CATEN, C. T. **Projeto de Experimentos – Apostila de curso**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Porto Alegre: UFRGS. 2000.

RILEY, J. T. **Routine coal and coke analysis-collection, interpretation, and use of analytical data**. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2007.

RIZZO, E. M. S. **Introdução aos Processos de Refino Primário dos Aços nos Fornos Elétricos a Arco**. 1. ed. São Paulo: ABM, 2006.

RODRIGUES, I. et al. Pyrolysis of scrap tyres. **Fuel Processing Technology**, v. 72, n. 1, p. 9-22, fev. 2001.

ROGERS, H.; MATHIESON, J. G.; MASON, M. B. **The impact of coal petrographic composition on the combustion of pulverised coals under simulated blast furnace tuyere injection conditions**. In: Chemeca 2011: Engineering a Better World. Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia: -. 2011. p. 18-21.

SAHAJWALLA, V. et al. Recycling Rubber Tyres and Waste Plastics in EAF Steelmaking. **Steel Research International**, Sydney, v. 82, n. 5, p. 566-572, maio 2011.

SAHAJWALLA, V. et al. **AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings**. The Power of Steelmaking – Harnessing High Temperature Reactions to Transform Waste Into Raw Material Resources. Sydney: AISTech. 2013. p. 1-17.

SALMAZO, L. O. **Influência da adição de nanopartículas paramagnéticas de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ nas propriedades estruturais e dielétricas de filmes de borracha natural: preparação e caracterização**. Dissertação realizada na Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia. São Paulo. 2011.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 124-128, jan. 2005. ISSN 10.1590.

SEIDELT, S.; MÜLLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, n. 1, p. 11-18, jan. 2006.

SENNECA, O.; SALATINO, P.; CHIRONE, R. A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres. **Fuel**, Naples, Itália, v. 78, n. 1, p. 1575 - 1581, maio 1999.
SHULMAN, V. L. **Tyre recycling**. 7. ed. Indonésia: Rapra Technology, v. 15, 2004.

SILVA, G. L. R. **Utilização de Moinha de Biorredutor e Pneu Inservível**. Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP; Universidade Estadual de Minas Gerais - UEMG. Ouro Preto, MG, p. 188. 2016.

SILVA, G. L. R. et al. Characterization of Metallurgical Coke Produced with Coal Mixtures and Waste Tires. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 728-734, jun. 2016.

SILVA, R. D. **Caracterização de coque metalúrgico produzido com adição de pneus inservíveis nas misturas de carvão mineral**. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG. 2016.

SINGH, S. et al. Cocombustion of Pulverized Coal with Waste Plastic and Tire Rubber Powders. **Energy & Fuels**, Leeds, v. 25, n. 1, p. 108-118, Dec. 2010.

SINPEC. Sindicato Nacional da Indústria de Pneumáticos, Câmaras de Ar e Camelback. **Histórico do Pneu**, 2021. Disponível em: <<https://www.fiesp.com.br/sinpec/sobre-o-sinpec/historia-do-pneu/>>. Acesso em: 10 jan. 2021.

SMOOT, L. D.; SMITH, P. J. **Coal Combustion and Gasification**. Boston, MA: Springer US, 1985.

SOUZA, R. D. E. S. **Caracterização de coque metalúrgico produzido com adição de pneu inservíveis nas misturas de carvão**. Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP; Universidade Estadual de Minas Gerais - UEMG. Ouro Preto, MG, p. 101. 2016.

SPLIETHOFF, H.; HEIN, K. R. G. Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces. **Fuel Process Technology**, v. 54, n. 1, p. 189-205, 1998.

STACH, E.; MURCHISON, G. **Stach's textbook of coal petrology**. 3. ed. Berlin, Stuttgart: Borntraege, 1982.

SUARÉZ RUIZ, I. Organic Petrology: An Overview. In. **Petrology - New Perspectives and Applications.**, 2012. 199-224.

THOMAS, C. G. et al. The Behaviour of Inertinite Macerals under Pulverised Fuel (Pf) Combustion Conditions. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 6, p. 779-788, ago. 1993.

TILLMAN, D.; HARDING, N. S. Tire-Derived Fuel as an Opportunity Fuel. In: TILLMAN, D.; HARDING, N. S. **Fuels of opportunity - Characteristics and uses in combustion systems**. [S.l.]: Elsevier Science & Technology Books, 2004. Cap. 6, p. 227-265.

URNS, S. R. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. 3. ed. Nova York: [s.n.], 2011.

U.S. TIRE MANUFACTURERS. U.S Tire Manufacturers Association. **What's in a tire**, 2020. Disponível em: <<https://www.ustires.org/whats-tire-0>>. Acesso em: 18 out. 2021.

UCAR, S. et al. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. **Fuel**, v. 84, n. 14-15, p. 1884-1892, maio 2005.

VAMVUKA, D.; SCHWANERKAMP, G.; GUDENAU, H. W. Combustion of Pulverized Coal with Additives under Conditions Simulating Blast Furnace Injection. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1145 - 1150, jul. 1996.

VASSILEV, S. V. et al. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. **Fuel Processing Technology**, v. 45, n. 1, p. 27-51, out. 1995.

VERES, J. et al. Characterization of blast furnace sludge and removal of zinc by microwave assisted extraction. **Hydrometallurgy**, nov. 2012. 67-73.

VIANA, R. C. **Adesão borracha-latão: a influência do cobalto, do sistema HMMM (hexametoximetilmelamina)-resorcinol e da temperatura na interface**. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. São Carlos. 2006.

WARE, P. S. Pyrolysis of waste tyres and future. **Chem Biol.**, v. 1, n. 1, p. 1-9, 2015.

WIDMEN. Widmen Autorizada. **Entenda a estrutura do pneu**, 2015. Disponível em: <<https://www.widmen.com.br/dicasautomotivas/entenda-a-estrutura-do-pneu/>>. Acesso em: 05 abril 2021.

WILLIAMS, P. Pyrolysis of waste tyres: A review. **Waste management** , Nova York, v. 33, n. 1, p. 60, jun. 2013.

WILLIAMS, P. T.; BESLER, S.; TAYLOR, D. T. The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition. **Fuel**, v. 69, p. 1474 - 1482, 1990.

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

WU, L. et al. Simulation of Blast-Furnace Tuyere and Raceway Conditions in a Wire Mesh Reactor: Extents of Combustion and Gasification. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2325-2334, jul. 2007.

YAN, B. et al. **Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies IV**. • Research on simultaneous injection of waste tires with pulverized coal for blast furnace. Beijing: The American Ceramic Society. 2015. p. 135 - 144.

YANG, J.; KALIAGUINE, S.; ROY, C. Improved Quantitative Determination of Elastomers in Tire Rubber by Kinetic Simulation of DTG Curves. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, n. 2, p. 213-229, maio 1993.

YOKOJI, A. et al. **Introdução à siderurgia**. São Paulo: ABM, 2007.

ZAHARIA, M. et al. Recycling of Rubber Tyres in Electric Arc Furnace Steelmaking: Carbon/Slag Reactions of Coke/Rubber Blends. **High Temperature Materials and Processes**, Sidney, v. 31, n. 4-5, p. 593 - 602, Nov. 2012. ISSN 10.1515.

ZAHIRA, M. et al. Recycling of Rubber Tires in Electric Arc Furnace Steelmaking: Simultaneous Combustion of Metallurgical Coke and Rubber Tyres Blends. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 2467-2474, Mar. 2009.

ZHANG, G. et al. Effect of Functionalization of Graphene Nanoplatelets on the Mechanical and Thermal Properties of Silicone Rubber Composites. **Materials**, v. 92, n. 9, p. 1-13, fev. 2016.

ZHANG, J. et al. Combustion-Supporting Effect of Common Carbonous Solid Waste on Anthracites. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 64, p. 1011-1016, ago. 2012a.

ZHANG, J. et al. Combustion Ratio of Waste Tire Particle, PC and Mixture at Blast Temperature of BF. **Journal Of Iron And Steel Research**, Beijing, v. 19, n. 2, p. 12-16, 2012b.

ZHANG, X. et al. Vacuum pyrolysis of waste tires with base additives. **Waste Management**, v. 28, p. 2301-2310, 2008.

ZOU, C.; ZHAO, J. Investigation of iron-containing powder on coal combustion behavior. **Journal of the Energy Institute**, p. 1-9, jun. 2017.

9 APÊNDICES

Apêndice A – Revisão Sistemática da Literatura: Rotas siderúrgicas para utilização de pneus inservíveis – Histórico de pesquisas e principais contribuições

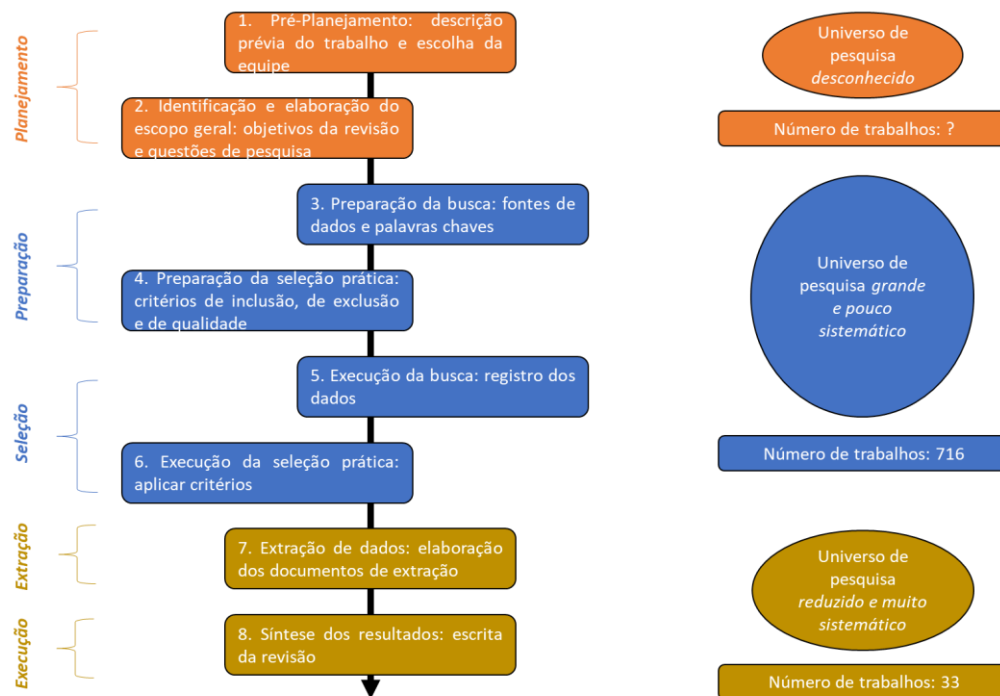
Este apêndice descreve as etapas contidas na revisão sistemática da literatura realizada para o item 3.5 do capítulo de revisão bibliográfica, em protocolo elaborado pelo autor e sua equipe. As etapas são:

1. Descrição prévia da revisão;
2. Elaboração dos objetivos da revisão;
3. Elaboração das questões de pesquisa;
4. Seleção das fontes de busca;
5. Determinação das palavras-chaves;
6. Execução e registro das etapas adotadas nos mecanismos de buscas;
7. Seleção prática de trabalhos:
 - a. Critérios de inclusão;
 - b. Critérios de exclusão;
 - c. Critérios para classificação;
8. Execução da seleção prática de trabalhos – Software *Rayyan*
9. Procedimento de extração de dados;
10. Procedimento adotado para síntese dos resultados.

Descrição prévia da revisão

A revisão se propôs a estudar as principais rotas siderúrgicas para adição de pneu inservível no mundo, acessando na literatura, através de sistemas de buscas online e critérios de seleção prática, os trabalhos de estudo primário a respeito das principais aplicações do uso deste resíduo na siderurgia, reduzindo o universo de trabalhos de forma sistemática e metodológica. A Figura 1 apresenta um fluxograma das etapas gerais da metodologia utilizada, com informações a respeito do universo de pesquisa dos trabalhos ao longo do desenvolvimento desta revisão.

Figura 1 – Fluxograma da revisão sistemática executada e seus respectivos universos de pesquisas



Fonte: Autor

Pela revisão foi pretendido avaliar o grau de desenvolvimento dos trabalhos a respeito do uso de pneus inservíveis na siderurgia, assim como seu uso específico em altos-fornos e a sua aplicação na injeção deste resíduo em processos de PCI, o tema principal do trabalho. Além disso, a revisão contribuiu para a discussão de como as propriedades do pneu inservível interferem nas performances de pirólise e combustão nas rotas siderúrgicas abordadas.

Elaboração dos objetivos da revisão

Os objetivos estruturados para a revisão são descritos abaixo:

- Determinar quais as principais rotas siderúrgicas para a adição de pneu inservível e seus respectivos trabalhos primários em centros de pesquisa e indústrias mundialmente.

- Definir quais as propriedades do pneu inservível afetam as performances de pirólise e combustão nas rotas siderúrgicas estudadas.
- Comparar a qualidade técnica dos trabalhos incluídos pela revisão a partir de critérios relacionados ao seu grau de contribuição para a pesquisa da tecnologia de adição de pneu inservível como um todo.

Elaboração das questões de pesquisa

Para atender os objetivos da revisão elaborados, foram elencadas questões de pesquisas que balizariam o estudo da literatura que seria investigada. Ou seja, os trabalhos, para serem incluídos na revisão, deveriam ser avaliados como substancialmente capazes de responder pelo menos uma dessas questões:

- Quais as principais rotas siderúrgicas nas quais é estudada a utilização de pneus inservíveis?
- Quais os países que protagonizam a publicação dos trabalhos de pesquisa sobre a utilização de pneus inservíveis em cada rota siderúrgica?
- Quais as principais linhas de pesquisa executadas nos centros de pesquisas e indústrias dentro de cada rota siderúrgica?
- Quais as contribuições técnicas desses estudos para o conhecimento técnico já consolidado em cada rota siderúrgica em relação ao efeito do pneu inservível no comportamento de pirólise e combustão dos respectivos combustíveis utilizados?

Seleção das fontes de busca

Após a determinação dos objetivos da revisão e das questões de pesquisa, realizou-se a etapa de seleção das fontes de busca, na qual foram utilizados mecanismos de buscas online internacionais e as buscas foram realizadas em seus respectivos endereços eletrônicos. Como as questões de pesquisas elaboradas foram bastante específicas dentro do universo de pesquisas em siderurgia, foi decidido realizar a pesquisa em seis fontes de busca, a fim de diversificar a qualidade dos bancos de dados e estender a potencialidade de busca apresentada. As fontes de busca e seus principais dados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Fontes de busca utilizadas na revisão

Base de Dados	ID	Endereço Eletrônico
Scopus	SCOPUS 1/SCOPUS 2	https://www.scopus.com/
Spring Link	SPRING 1/SPRING 2	https://link.springer.com/
CiNii	CINII	https://ci.nii.ac.jp/
Scielo	SCIELO	https://scielo.org/
Wiley	WILEY	https://onlinelibrary.wiley.com/
Science Direct	SCIENCE	https://www.sciencedirect.com/

Fonte: Autor

A coluna de “ID” refere-se à identidade de busca conferida à(s) busca(s) realizadas pela fonte, para fins de registro. Para as bases de dados *Scopus* e *Springer Link*, foi realizada duas buscas diferentes usando palavras-chaves distintas nas *strings* utilizadas, devido à estratégia de busca adotada e à necessidade de se realizar uma pesquisa mais recente para atualização dos trabalhos encontrados em relação à primeira busca. A estratégia é mais bem explicada a seguir.

Determinação das palavras-chaves

Simultaneamente à seleção das fontes de busca, foram determinadas as palavras-chaves utilizadas na revisão e que foram inseridas nos mecanismos de busca online. A seleção foi feita a partir de critérios técnicos correspondentes aos objetivos da revisão e às questões de pesquisa, considerando também a possibilidade de sinônimos e de distinções de singular e plural. As palavras-chaves e os conectores lógicos utilizadas na pesquisa são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Palavras-chaves e conectores lógicos utilizados nas *strings* de busca

Palavras-chaves	Conectores	Significado
1 Tire	AND	União ou Adição
2 Waste tire	OR	Intersecção
3 Wasted tire		
4 Carcasses of tire		
5 Tire carcass		
6 Tire carcasses		
7 Carcass of tire		
8 Carcasses of tire		
9 Rubber tire		
10 Tire powder		
11 Combustion		
12 Combustibility		
13 Burnout		
14 Burnoff		
15 Reactivity		
16 Blast Furnace		
17 Ironmaking		
18 Steelmaking		

Fonte: Autor

Execução e registro das etapas adotadas nos mecanismos de buscas

Após a seleção das fontes de busca e determinação das palavras-chaves, foi realizada a busca dos trabalhos propriamente dita, executada nos *sites* de cada fonte. Para cada identidade de busca foi realizada uma pesquisa utilizando combinações de palavras-chaves determinadas pelo revisor e interligadas por conectores lógicos, chamadas de *strings*, assim como foi utilizado filtros específicos oferecidos pelo próprio mecanismo de buscas. Em um primeiro momento, foi realizado a pesquisa da *string* sem filtro, e constatado o número de trabalhos obtidos. Em seguida, foi realizado a pesquisa da *string* com filtros determinados pelos critérios de seleção. Como essa filtragem ocorreria de forma idêntica na etapa subsequente de seleção de trabalhos e sua execução, a adição de alguns filtros já nesta etapa foi uma ação tomada pelo autor com propósito único de agilizar a pesquisa aproveitando alguns filtros oferecidos pelo próprio *site* da fonte de busca, sem prejuízo sistemático na condução da revisão. O registro da condução de buscas realizadas em cada fonte é apresentado no Apêndice B.

Preparação da seleção prática de trabalhos

Depois de selecionado todos os trabalhos contidos no universo de pesquisa a partir da busca das fontes, a próxima etapa foi a preparação da seleção prática destes trabalhos a partir de três tipos de critérios estabelecidos pela equipe (inclusão, exclusão e classificação), com objetivo principal de direcionar a pesquisa para as questões propostas, e para reduzir o número de estudos a serem analisados para um número com o qual o revisor pudesse lidar. A etapa foi realizada a partir do *Rayyan*, um software gratuito de seleção de trabalhos para revisão sistemática, onde foi possível realizar a leitura do resumo de cada trabalho e aplicar a seleção pelos critérios. A etapa consistiu em:

- Seleção de critérios de inclusão;
- Seleção de critérios de exclusão;
- Seleção de critérios de classificação.

Seleção de critérios de inclusão

Os critérios de inclusão são requisitos elaborados pelo autor e equipe a partir dos objetivos de revisão e das questões de pesquisa que geram o escopo básico da revisão, e que devem ser completamente atendidos pelo trabalho selecionado. A avaliação do trabalho atender ou não aos critérios de inclusão foi feita a partir da leitura do seu resumo e de suas palavras-chaves. Caso atendesse a todos, era avaliado os critérios de exclusão. Para esta revisão, foram utilizados dois critérios de inclusão, que estão descritos abaixo:

1. Estudos em escala experimental ou industrial que tratam sobre o uso de pneus inservíveis em qualquer rota da siderurgia.
2. Estudos em escala laboratorial ou industrial que tratam sobre o efeito da adição de pneus em processos de combustão e pirólise.

Seleção de critérios de exclusão

Os critérios de exclusão também são requisitos elaborados pelo autor e equipe a partir dos objetivos de revisão e das questões de pesquisa, e nenhum deve ser atendido pelo trabalho selecionado. A avaliação do trabalho atender ou não aos critérios de exclusão também foi feita a partir da leitura do seu resumo. No *Rayyan* é possível indicar

os critérios de exclusão através de um sistema de etiquetas chamado de TAG's, onde cada TAG indica o(s) motivo(s) pelo qual o trabalho foi excluído. Caso não atendesse a nenhum critério de exclusão, fora avaliado os critérios de classificação. Para esta revisão, foram utilizados 5 critérios de exclusão, que estão descritos na Tabela 3, junto com suas respectivas TAG's.

Tabela 3 - Critérios de exclusão utilizados na revisão

Critério de exclusão	TAG
Trabalho fora do escopo de objetivos da revisão	Escopo
Trabalho de estudo secundário (revisão da literatura)	Revisão
Trabalho conduzido exclusivamente por simulação numérica	Simulação Numérica
Trabalho que não esteja em inglês ou português	Idioma
Trabalho que constitui em capítulo de livro	Capítulo

Fonte: Autor

Seleção de critérios de classificação

Os trabalhos que atenderam os critérios de inclusão e exclusão são por último classificados a partir de critérios de classificação que servem para que o autor possa indicar na revisão quais informações importantes os trabalhos apresentam. Os critérios de classificação são critérios de última instância dos trabalhos que informam ao revisor características básicas que os trabalhos possuem após serem aprovados na seleção, e são etiquetados de acordo com esses critérios para que facilitem na etapa de extração e ao mesmo tempo já forneçam informações importantes para o próprio resultado da pesquisa.

No caso desta revisão, os trabalhos são, em primeira instância, artigos publicados em periódico ou anais de eventos com revisão por pares. Para avaliar os trabalhos, foram utilizados os critérios de qual rota siderúrgica no qual o trabalho é abordado e o(s) tipo(s) de equipamento(s) utilizado(s) nos métodos experimentais. No Rayyan é possível estabelecer as etiquetas através de um sistema de TAG's, igualmente como é feito com os critérios de inclusões. Os critérios de classificação utilizados na revisão são apresentados na Tabela 4, junto com suas respectivas TAG's.

Tabela 4 - Critérios de classificação utilizados na revisão

Critério de classificação	TAG
Apresenta estudos a respeito da aplicação de pneus inservíveis no processo de injeção em ventaneiras dos altos-fornos	Injeção
Apresenta estudos a respeito da aplicação de pneus inservíveis em misturas de coqueificação para produção de coques em altos-fornos	Coqueificação
Apresenta estudos a respeito da aplicação de pneus inservíveis no processo de injeção em fornos elétricos a arco	FEA
Apresenta estudos a respeito da aplicação de pneus inservíveis em outros processos siderúrgicos	Outros
Utiliza equipamento TGA para ensaios de combustão/pirólise	TGA
Utiliza equipamento DTF para ensaios de combustão/pirólise	DTF
Utiliza simuladores combustão ou fornos pilotos para ensaios de combustão	PCI rig
Experimentos em escala industrial	Blast furnace
Trabalho já importado para o computador	Baixado
Trabalho que já passou pela etapa de extração de dados	Extraído
Trabalho que não foi encontrado na íntegra pelos meios disponíveis	Não encontrado

Fonte: Autor

As TAG's de *Controle*, *Baixado* e *Extraído* são referentes à critérios criados exclusivamente para o controle da execução do trabalho de revisão e para auxiliar o autor durante a sistematização da busca pelo software Rayyan durante as etapas subsequentes, de forma conveniente com o que o programa oferece. Portanto, não se referem à critérios de classificação utilizados no trabalho, e são citados apenas por objetivo de organização e registro. Já a TAG *Não encontrado* refere-se à trabalhos que foram identificados pelas fontes de buscas e incluídos na revisão durante a seleção prática, mas que não foram encontrados na íntegra nos meios de procura disponíveis ou não foram disponibilizados. Portanto, eles fazem parte do universo de revisão, mas não puderem ser extraídos e avaliados para além da leitura do seu resumo e de suas palavras chaves.

Execução da seleção prática de trabalhos – Software Rayyan

Definidos os critérios de inclusão, de exclusão e os de classificação, a seleção prática foi realizada. A etapa consistiu em:

- Exportação dos dados obtidos pelas *strings* de cada mecanismo de busca como dados codificados;
- Importação dos dados codificados para o software Rayyan;
- Realização da leitura dos resumos e das palavras-chaves dos trabalhos a partir da plataforma de *reading* do software;
- Avaliação ao atendimento do trabalho aos critérios de inclusão a partir da leitura do resumo e das palavras-chaves, com a marcação de uma TAG de aprovação em *verde*.
- Avaliação ao atendimento do trabalho aos critérios de exclusão partir da leitura do resumo e das palavras-chaves, com a marcação de TAG's de exclusão em *vermelho*.
- Classificação do trabalho em relação aos critérios de classificação a partir da leitura do resumo e das palavras-chaves, com a marcação de TAG's em *azul*.
- Importação dos trabalhos incluídos.
- Seleção prática iterativa por *backward search* manual em trabalhos incluídos, para resgate de trabalhos anteriores da mesma linha de pesquisa.

Foi realizado, primeiramente, a exportação dos dados dos trabalhos contidos no universo de pesquisa que foram obtidos após a etapa de execução e registro das etapas adotadas nos mecanismos de buscas utilizados. Cada mecanismo de busca possui um procedimento específico de exportação que pode ser encontrada em seus respectivos endereços eletrônicos, porém todos consistiam em selecionar os trabalhos resultantes das *strings* de busca e dos filtros, selecionar os dados a serem exportados, por fim eram armazenados no computador e codificados em formato de documento de tipo de exportação (geralmente RIS, CSV ou Endnote).

Após armazenados, os dados codificados dos trabalhos foram importados para o software Rayyan, aonde foram automaticamente transferidos para lista de trabalhos importados interligado à uma plataforma de *reading* do próprio programa, em que é permitido realizar a leitura dinâmica dos resumos e das palavras-chaves dos trabalhos em sequência. A Figura 2 apresenta a lista de trabalhos de revisão e plataforma de *reading* do programa *Rayyan* durante a execução da revisão.

Figura 2 – Lista de trabalhos de revisão e plataforma de *reading* do *software* Rayyan utilizada durante a execução da seleção prática

2021-06-05: Projeto de Revisão: Rotas Siderúrgicas para Uso de Pneu inservíveis 92 new articles

Detect duplicates Compute ratings Export Copy New search All reviews

Showing 9 to 14 of 92 unique entries Search:

Date	Title	Authors	Rating
2014-01-01	Contents: steel research int. 1/2014		
2011-01-01	Recycling Rubber Tyres and Waste Plastics in EAF Steelmaking	Sahajwalla, V.; Zaharia, M.; ...	
2010-01-01	Steel Research Institutions in China	Zhong, Zengyong	
2012-01-01	Governing the Interplay between Industrial Ecosystems and Environme...	Salmi, Olli; Hukkinen, Janne...	
2019-01-01	Experimental investigation into the properties of self-compacting rubber...	Aslani, Farhad; Gedeon, Ron...	

Include Maybe Exclude Reason Label Highlights: ON

Recycling Rubber Tyres and Waste Plastics in EAF Steelmaking

Abstract Electric Arc Furnace (EAF) steelmaking uses different carbon based materials as foaming agents. Depending on cost and availability, anthracite and metallurgical coke are among the conventional injecting materials. Considering the energy and green house gas emissions requirements, alternative carbon sources are put on the spot to replace, at least partially, the conventional materials, i.e. waste materials such as rubber and high density polyethylene (HDPE) plastics may react with gas and slag phases resulting in devolatilization, combustion and iron oxide reduction reactions. The addition of waste tyres and waste plastics in EAF steelmaking has been studied in detail by our groups at UNSW and OneSteel is developing a method for EAFs to use blends of different proportions of rubber/HDPE plastics and coke as a slag foaming agent. Initially, laboratory investigations were carried out to establish the feasibility of carbon and polymer blends as foaming agents. The enhanced slag foaming performance compared to coke was found to be in good accordance with the results obtained in the laboratory indicating an increased slag volume when using polymeric blends. Following the successful installation of materials handling systems at both plants, the use of a rubber and coke blend is no longer considered a trial and is instead standard practice.

Authors: Sahajwalla, V.; Zaharia, M.; Rahman, M.; Khanna, R.; Saha-Chaudhury, N.; O'Kane, P.; Dicker, J.; Skidmore, C.; Knights, D.;

Journal: steel research international, Volume 89, Issue 5, pp. 556-573, published 2011-01-01

Gabriel

Fonte: Adaptada da plataforma *Rayyan*

Conforme a leitura da lista de trabalhos foi sendo realizada, foi feita a avaliação ao atendimento do trabalho aos critérios de inclusão e de exclusão, com a marcação de uma TAG de aprovação em verde (clicando em *Include*) e TAG's de exclusão em vermelho (clicando em *Exclude*), indicando o tipo de critério no espaço *Reason* fornecido pelo *software*, de acordo com a Tabela 3. Os trabalhos incluídos e excluídos foram automaticamente armazenados em listas separadas. Simultaneamente, os critérios de classificação foram utilizados para classificar os trabalhos incluídos de acordo com a identificação do revisor, utilizando TAG's em azul, indicando o tipo de critério no espaço *Label* fornecido pelo *software*, de acordo com a Tabela 4. A Figura 3 apresenta a um exemplo de marcação e classificação dos trabalhos a partir dos critérios de inclusão, exclusão e de classificação.

Figura 3 – Exemplo da listagem de trabalhos após execução da seleção prática dos trabalhos utilizando a plataforma Rayyan

The screenshot displays the Rayyan platform interface. At the top, it shows search filters and a search bar. Below, a list of search results is shown, each with a 'Gabriel' status and various action buttons like 'Baixado', 'PCI rig', 'Extraído', 'Injeção', 'Controle', 'Co-combustão', 'Escopo', and 'Coqueificação'. The selected article is titled 'Differences in Labor versus Value Chain Industry Clusters: An Empirical Investigation'. The article details include the abstract, authors (RENSKI, HENRY; KOO, JUN; FESER, EDWARD), journal information (Growth and Change - Volume 38, Issue 3, pp. 364-395 - published 2007-01-01), publication type (Journal Article), system ID (110998590), and search methods (Unloaded References [Wiley 2.bib]).

Fonte: Adaptada da plataforma *Rayyan*

Por fim, foi realizada a importação dos trabalhos incluídos, que são coletados pelo revisor. A partir da seleção prática, há a redução sistemática do universo de trabalhos iniciais para um universo de revisão com os trabalhos atendendo os critérios de seleção desenvolvidos a partir dos objetivos de revisão e das questões de pesquisa. Os trabalhos coletados foram então lidos na íntegra, iniciando o processo de extração dos seus dados.

Procedimento de extração de dados

Após a seleção prática, espera-se que o universo de trabalhos esteja quantitativamente reduzido e qualitativamente direcionado aos objetivos da revisão e das questões de pesquisa. Desta forma, a extração de dados destes trabalhos selecionados é iniciada a partir da leitura íntegra e das tomadas de informações sistemáticas de cada trabalho obtido pela seleção prática. O tipo de dado extraído deve ser dependente das questões de pesquisa. Foi elaborado um formulário de extração específico para essa revisão devidamente testado e aprovado pelos revisores, contendo dados objetivos estabelecidos pelo protocolo e espaço para comentários gerais de natureza subjetiva (notas de leitura do revisor). No formulário foi avaliada tanto as informações quantitativas,

referente aos dados de matéria prima, condições de operação e resultados numéricos apresentados pelo trabalho, quanto informações qualitativas, referente às principais discussões e argumentos lógicos trazido pelo trabalho. A leitura da íntegra dos trabalhos no processo de extração considerando as informações escolhidas foi realizada de forma a priorizar os trabalhos mais robustos e evidenciar as principais limitações dos trabalhos que apresentaram alguma dificuldade de atender ao escopo da revisão ou que apresentaram baixa qualidade metodológica. O formulário elaborado pelo autor e utilizado para a revisão é apresentado no Apêndice C no capítulo 9.

Durante a extração foi optado por fazer um processo iterativo chamado *backward search*, que consistiu basicamente em anotar os trabalhos que eram citados como referência no trabalho extraído em específico, mas que não haviam sido identificados pelas fontes de buscas utilizadas, para que depois fosse avaliado por um processo de seleção prática individualmente. O processo se demonstrou útil visto as possibilidades desses trabalhos citados de se encaixar no escopo da revisão e aumentar o universo de trabalhos selecionados.

Procedimento adotado para síntese dos resultados

Por fim, após a realização dos formulários de extração de dados dos trabalhos incluídos, iniciou-se o processo de síntese, que se refere ao processo de elaboração do conteúdo definitivo da revisão propriamente dito. O processo consistiu inicialmente na leitura dos formulários de extração, seguida da escrita de um texto-base em que o autor pretendeu apresentar a revisão de forma que ela fosse orientada por alguns princípios de apresentação do conteúdo, definidos a seguir:

- Apresentar o conteúdo de forma clara e objetiva.
- Atender os objetivos de revisão e responder as questões de pesquisa estabelecidos pelo autor, de forma a indicar, a partir dos seus respectivos trabalhos primários em centros de pesquisas e meios industriais, quais as principais rotas siderúrgicas para a adição de pneu inservível e quais suas principais propriedades em relação a sua performance em processos de pirólise e combustão.

- Apresentar os principais dados metodológicos dos trabalhos, como equipamentos utilizados e as metodologias aplicadas, de forma resumida mas ao mesmo tempo suficientemente detalhada para apresentar o escopo técnico dos trabalhos.
- Apresentar, a partir de gráficos e figuras, os principais dados técnicos fornecidos pelos trabalhos selecionados a fim de compreender as suas principais contribuições para o conteúdo geral da revisão.
- Apresentar, a partir de gráficos e figuras, os principais dados de elaboração dos trabalhos (país, centro de pesquisa, ano) a fim de gerar conhecimento a respeito do nível de contribuição na utilização dessa tecnologia em rotas siderúrgicas ao longo dos anos.

A parte da síntese referente à rota de injeção de carvão pulverizado para a utilização de pneus inservíveis constitui o item 3.5 da revisão bibliográfica presente neste trabalho.

Apêndice B – Documento de registro da condução de buscas realizadas em cada fonte (resultados indicam o número de trabalhos obtidos pela pesquisa)

Condução da Revisão Sistemática

Rotas siderúrgicas para utilização de pneus inservíveis – Histórico de pesquisas

SCOPUS 1

Dados gerais	
Base de dados	Scopus
ID - Identificação	SCOPUS1
Data de busca	10/07/2020
<i>String</i> utilizada	(tire OR "wasted tire" OR "waste tire" OR "rubber tire" OR "tire carcasses" OR "tire carcass" OR "carcass of tire" OR "carcasses of tire" OR "tire powder" OR scrap tire") AND "blast furnace"
Resultado sem filtro(s)	63
Resultado com filtro(s)	-
Filtros utilizados na pesquisa	
Nenhum filtro utilizado	-

SCOPUS 2

Dados gerais	
Base de dados	Scopus
ID - Identificação	SCOPUS 2
Data de busca	15/10/2020
<i>String</i> utilizada	(tire OR "wasted tire" OR "waste tire" OR "rubber tire" OR "tire carcasses" OR "tire carcass" OR "carcass of tire" OR "carcasses

	of tire" OR "tire powder" OR scrap tire") AND "steelmaking"
Resultado sem filtro(s)	90
Resultado com filtro(s)	38
Filtros utilizados na pesquisa	
F1 - Idioma	Língua Inglesa
F2 – Tipo de conteúdo	Artigo
F3 - Filtro utilizado	-
F4 - Filtro utilizado	-
F5 - Filtro utilizado	-

SPRING

Dados gerais	
Base de dados	Spring
ID - Identificação	SPRING 1
Data de busca	14/08/2020
<i>String</i> utilizada	(tire OR "wasted tire" OR "waste tire" OR "rubber tire" OR "tire carcasses" OR "tire carcass" OR "carcass of tire" OR "carcasses of tire" OR "tire powder") AND "blast furnace" AND (combustion OR combustibility OR burnout OR burnoff OR reactivity)
Resultado sem filtro(s)	358
Resultado com filtro(s)	358
Filtros utilizados na pesquisa	
Nenhum filtro utilizado	

SPRING 2

Dados gerais	
Base de dados	Spring

ID - Identificação	SPRING 2
Data de busca	15/10/2020
<i>String</i> utilizada	(tire OR "wasted tire" OR "waste tire" OR "rubber tire" OR "tire carcasses" OR "tire carcass" OR "carcass of tire" OR "carcasses of tire" OR "tire powder") AND "steelmaking" AND (combustion OR combustibility OR burnout OR burnoff OR reactivity)
Resultado sem filtro(s)	178
Resultado com filtro(s)	-
Filtros utilizados na pesquisa	
Nenhum filtro utilizado	-

CINII

Dados gerais	
Base de dados	CiNii
ID - Identificação	CINII
Data de busca	14/08/2020
<i>String</i> utilizada	(tire OR "wasted tire" OR "waste tire" OR "rubber tire" OR "tire carcasses" OR "tire carcass" OR "carcass of tire" OR "carcasses of tire" OR "tire powder") AND combustion
Resultado sem filtro(s)	17
Resultado com filtro(s)	-
Filtros utilizados na pesquisa	
Nenhum filtro utilizado	-

SCIELO

Dados gerais	
Base de dados	Scielo

ID - Identificação	SCIELO
Data de busca	25/10/2020
<i>String</i> utilizada	Tire AND steel
Resultado sem filtro(s)	5
Resultado com filtro(s)	5
Filtros utilizados na pesquisa	
Nenhum filtro utilizado	-

WILEY

Dados gerais	
Base de dados	Wiley
ID - Identificação	WILEY
Data de busca	25/10/2020
<i>String</i> utilizada	tire AND "blast furnace"
Resultado sem filtro(s)	524
Resultado com filtro(s)	92
Filtros utilizados na pesquisa	
F1 - Filtro utilizado	Revistas

SCIENCE DIRECT

Dados gerais	
Base de dados	Science Direct
ID - Identificação	SCIENCE DIRECT
Data de busca	31/10/2020
<i>String</i> utilizada	waste tire AND "blast furnace"
Resultado sem filtro(s)	313
Resultado com filtro(s)	119
Filtros utilizados na pesquisa	
F1 – Tipo de Revista	Revistas subscritas no Science Direct
F2 – Tipo de Artigo	Artigos de Pesquisa

Apêndice C – Formulário de extração de dados

TÍTULO DO TRABALHO**1. DADOS GERAIS**

Dados bibliográficos	
País	
Instituição	
Palavras-chaves	
Data de conclusão	

2. OBJETIVOS**3. METODOLOGIA****4. RESULTADOS****5. LIMITAÇÕES DO ESTUDO****6. INFORMAÇÕES IMPORTANTES DA LITERATURA (OPCIONAL)****7. COMENTÁRIOS ADICIONAIS DO REVISOR (OPCIONAL)****8. BACKWARD SEARCH (OPCIONAL)**

Apêndice D – Avaliação Estatística dos Resultados dos Ensaios de Combustibilidade – ANOVA Two Way com repetição

Efeitos tipo de amostra de pneu x granulometria

Tabela 1 - Dados de temperatura de pico da região I – Tp_1 ($^{\circ}C$) das faixas de pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis <i>Tipo de pneu inservível (A)</i>	Granulometria (B)			
	<150 μm	300-150 μm	600-300 μm	<600 μm
T1	284,160	300,330	322,550	284,310
	275,750	295,390	350,000	293,990
T2	275,200	307,280	343,420	314,370
	280,030	308,880	350,000	320,670

Tabela 2 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de Tp_1 das faixas de pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	544,872	1	544,872	8,29	0,02052	5,32
Colunas (B)	8059,958	3	2686,653	40,89	0,00003	4,07
Interações (AB)	478,798	3	159,599	2,43	0,14035	4,07
Residual	525,606	8	65,701			
Total	9609,234	15				

Sy = 5,7315 Ld = 17,1946

O resultado da Tabela Anova revela que os valores calculados de F para os fatores A e B são maiores do que o F crítico para um intervalo de confiança de 95% (valor-P < 0,05). Assim, isto indica que existe diferenças significativas entre as temperaturas de pico da região I (Tp_1), ou seja, há influência tanto do tipo de amostra de pneu inservível quanto da granulometria na Tp_1 no nível de confiança de 95%.

Para o fator tipo de amostra de pneu inservível, que apresenta apenas 2 níveis de variação, o resultado apresentado revela que existe diferença significativa entre as amostras T1_100% e T2_100% na Tp_1 .

Como também houve diferenças significativas a partir da variação da granulometria, que variou em mais de 2 níveis, foi feita uma comparação múltipla de

médias dos níveis, onde sabe-se que a diferença entre as médias será significativa se ela for maior que o limite de decisão L_d , igual à $3 \cdot S_{\bar{y}}$ (RIBEIRO e CATEN, 2000). Neste caso, a diferença entre as médias de T_{p1} foi significativa entre as granulometrias dos níveis:

- 600-300 μm e todas as demais;
- <600 μm e 300-150 μm ;
- <600 μm e <150 μm ;
- 300-150 μm e <150 μm .

Os níveis com diferenças significativas entre si foram alocados em 3 grupos estatísticos (A, B e C) que podem ser vistos na Figura 5.11 dos resultados e discussão.

Tabela 3 - Dados de temperatura de pico da região II – T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$) das faixas de pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Granulometria (B)			
	<150 μm	300-150 μm	600-300 μm	<600 μm
<i>Tipo de pneu inservível (A)</i>				
T1	388,810	397,690	397,530	426,580
	367,590	401,840	391,870	395,030
T2	388,190	416,810	393,900	394,330
	381,620	423,130	392,980	397,860

Tabela 4 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de T_{p2} das faixas de pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	29,921	1	29,921	0,30	0,59833	5,32
Colunas (B)	1816,657	3	605,552	6,09	0,01841	4,07
Interações (AB)	641,250	3	213,750	2,15	0,17215	4,07
Residual	795,682	8	99,460			
Total	3283,510	15				

$S_y = 7,0519$

$L_d = 21,1558$

O resultado da Tabela Anova revela que o valor calculado de F para o fator B é maior do que o F crítico para um intervalo de confiança de 95% (valor-P < 0,05). Assim, isto indica que existe diferenças significativas entre as temperaturas de pico da região II (T_{p2}), ou seja, há influência da granulometria na T_{p2} no nível de confiança de 95%.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as medias de Tp_2 foi significativa entre as granulometrias dos níveis:

- <600 μm e <150 μm ;
- 300-150 μm e <150 μm .

Os níveis com diferenças significativas entre si foram alocados em 2 grupos estatísticos (A e B) que podem ser vistos na Figura 5.11 dos resultados e discussão.

Tabela 5 - Dados de temperatura de pico da região III – Tp_3 ($^{\circ}\text{C}$) das faixas de pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	<i>Granulometria (B)</i>			
	<i><150 μm</i>	<i>300-150 μm</i>	<i>600-300 μm</i>	<i><600 μm</i>
<i>Tipo de pneu inservível (A)</i>				
T1	497,520	510,390	507,230	507,850
	495,730	510,470	512,020	510,930
T2	489,870	507,730	511,710	510,920
	496,200	510,080	511,890	510,940

Tabela 6 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de Tp_3 das faixas de pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,490	1	0,490	0,10	0,76404	5,32
Colunas (B)	709,054	3	236,351	46,53	0,00002	4,07
Interações (AB)	21,826	3	7,275	1,43	0,30351	4,07
Residual	40,633	8	5,079			
Total	772,003	15				

Sy = 1,5936 Ld = 4,7808

F calculado > F crítico para fator B → Há influência da granulometria em Tp_3 no intervalo de confiança de 95%.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as medias de Tp_3 foi significativa entre as granulometrias dos níveis:

- 600-300 μm e <150 μm ;
- <600 μm e <150 μm ;
- 300-150 μm e <150 μm .

Os níveis com diferenças significativas entre si foram alocados em 2 grupos estatísticos (A e B) que podem ser vistos na Figura 5.11 dos resultados e discussão.

Tabela 7 - Dados de temperatura de pico da região IV – T_{p4} (°C) das faixas de pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Granulometria (B)			
	<150 μm	300-150 μm	600-300 μm	<600 μm
<i>Tipo de pneu inservível (A)</i>				
T1	559,750	568,660	571,260	568,750
	563,060	570,150	572,820	570,800
T2	558,470	570,490	573,320	572,750
	562,460	572,570	572,880	572,830

Tabela 8 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de T_{p4} das faixas de pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	6,917	1	6,917	2,75	0,13590	5,32
Colunas (B)	340,055	3	113,352	45,05	0,00002	4,07
Interações (AB)	8,696	3	2,899	1,15	0,38579	4,07
Residual	20,129	8	2,516			
Total	375,797	15				

Sy = 1,1216 Ld = 3,3649

F calculado > F crítico para fator B → Há influência da granulometria em T_{p4} no intervalo de confiança de 95%.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as medias de T_{p4} foi significativa entre a granulometria <150 μm e todas as demais.

Os níveis com diferenças significativas entre si foram alocados em 2 grupos estatísticos (A e B) que podem ser vistos na Figura 5.11 dos resultados e discussão.

Tabela 9 - Dados de taxa máxima de reação da região I – $R_{m\acute{a}x1}$ (min^{-1}) das faixas de pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Granulometria (B)				
	Tipo de pneu inservível (A)	<150 µm	300-150 µm	600-300 µm	<600 µm
T1		0,0657	0,0495	0,0438	0,0538
		0,0674	0,0499	0,0469	0,0518
T2		0,0614	0,0506	0,0493	0,0485
		0,0643	0,0476	0,0468	0,0497

Tabela 10 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{\text{máx1}}$ das faixas de pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,000007	1	0,000007	2,69	0,139571	5,32
Colunas (B)	0,000775	3	0,000258	98,97	0,000001	4,07
Interações (AB)	0,000028	3	0,000009	3,58	0,066354	4,07
Residual	0,000021	8	0,000003			
Total	0,000831	15				

Sy = 0,00114

Ld = 0,00342

F calculado > F crítico para fator B → Há influência da granulometria em $R_{\text{máx1}}$ no intervalo de confiança de 95%.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as medias de Tp_4 foi significativa entre a granulometria <150 µm e todas as demais.

Os níveis com diferenças significativas entre si foram alocados em 2 grupos estatísticos (A e B) que podem ser vistos na Figura 5.12 dos resultados e discussão.

Tabela 11 - Dados de taxa máxima de reação da região II – $R_{\text{máx2}}$ (min^{-1}) das faixas de pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Granulometria (B)				
	Tipo de pneu inservível (A)	<150 µm	300-150 µm	600-300 µm	<600 µm
T1		0,0393	0,0521	0,0626	0,0501
		0,0390	0,0494	0,0638	0,0505
T2		0,0394	0,0521	0,0595	0,0558
		0,0420	0,0489	0,0602	0,0568

Tabela 12 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{\text{máx2}}$ das faixas de pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,000004	1	0,000004	2,27	0,170163	5,32
Colunas (B)	0,000954	3	0,000318	185,13	0,000000	4,07
Interações (AB)	0,000046	3	0,000015	8,89	0,006299	4,07
Residual	0,000014	8	0,000002			
Total	0,001017	15				

Sy = 0,00093 Ld = 0,00278

F calculado > F crítico para fator B → Há influência da granulometria em $R_{\text{máx}2}$ no intervalo de confiança de 95%.

O resultado da Tabela Anova também revela que o valor calculado de F para o fator AB também é maior do que o F crítico para um intervalo de confiança de 95% (valor-P < 0,05). Assim, isto indica que existe efeito de interação significativo entre o tipo de amostra de pneu inservível e as granulometrias na taxa máxima de reação da região II ($R_{\text{máx}2}$). Como a interação é significativa, a comparação múltipla de médias é feita através do gráfico de dois fatores da interação com a média (RIBEIRO e CATEN, 2000), que é apresentado na Figura 5.13, onde são divididos em 4 grupos estatísticos (A, B, C, D).

Tabela 13 - Dados de taxa máxima de reação da região III – $R_{\text{máx}3}$ (min^{-1}) das faixas de pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Granulometria (B)			
	<150 μm	300-150 μm	600-300 μm	<600 μm
<i>Tipo de pneu inservível (A)</i>				
T1	0,0681	0,0704	0,0667	0,0698
	0,0618	0,0707	0,0675	0,0684
T2	0,0661	0,0711	0,0657	0,0702
	0,0688	0,0679	0,0692	0,0678

Tabela 14 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{\text{máx}3}$ das faixas de pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,000001	1	0,000001	0,15	0,710149	5,32
Colunas (B)	0,000036	3	0,000012	2,43	0,139793	4,07
Interações (AB)	0,000007	3	0,000002	0,46	0,716000	4,07
Residual	0,000039	8	0,000005			
Total	0,000082	15				

O resultado da Tabela Anova revela que os valores calculados de F para os fatores A, B e AB são menores do que o F crítico para um intervalo de confiança de 95% (valor-P < 0,05). Assim, isto indica que não existe diferenças significativas entre as taxas máximas de reação da região III ($R_{\text{máx}3}$), ou seja, $R_{\text{máx}3}$ independe do tipo de amostra de pneu inservível e da granulometria no nível de confiança de 95%.

Tabela 15 - Dados de taxa máxima de reação da região IV – $R_{\text{máx}4}$ (min^{-1}) das faixas de pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis Tipo de pneu inservível (A)	Granulometria (B)			
	<150 μm	300-150 μm	600-300 μm	<600 μm
T1	0,0905	0,0923	0,0962	0,0955
	0,0842	0,0924	0,0960	0,0929
T2	0,0873	0,0923	0,0894	0,0919
	0,0941	0,0872	0,0930	0,0913

Tabela 16 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{\text{máx}4}$ das faixas de pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,000011	1	0,000011	1,38	0,273888	5,32
Colunas (B)	0,000051	3	0,000017	2,07	0,182721	4,07
Interações (AB)	0,000037	3	0,000012	1,51	0,284812	4,07
Residual	0,000066	8	0,000008			
Total	0,000166	15				

F calculado < F crítico para os fatores A, B e AB $\rightarrow R_{\text{máx}4}$ independe do tipo de amostra de pneu inservível e da granulometria no nível de confiança de 95%.

Efeitos tipo de amostra de pneu x composição do pneu

Tabela 17 - Dados de temperatura de ignição – T_i ($^{\circ}\text{C}$) das misturas de carvão mineral e pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis Tipo de pneu inservível (A)	Composição do pneu (B)			
	0%	5%	10%	30%
T1	485,390	486,584	487,143	466,332
	488,647	486,586	485,749	477,310
T2	485,390	488,011	482,502	474,201
	488,647	486,622	484,287	472,437

Tabela 18 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de T_i das misturas de carvão mineral e pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,169	1	0,169	0,02	0,89718	5,32
Colunas (B)	576,624	3	192,208	20,25	0,00043	4,07
Interações (AB)	11,922	3	3,974	0,42	0,74466	4,07
Residual	75,951	8	9,494			
Total	664,666	15				

Sy = 2,1788 Ld = 6,5363

O resultado da Tabela Anova revela que o valor calculado de F para o fator B é maior do que o F crítico para um intervalo de confiança de 95% (valor-P < 0,05). Assim, isto indica que existe diferenças significativas entre as temperaturas de ignição (T_i) das misturas, ou seja, há influência da composição do pneu na T_i da mistura no nível de confiança de 95%.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as médias de T_i foi significativa entre as composições de pneus de 0 e 30%.

Tabela 19 - Dados de temperatura de pico – T_p (°C) das misturas de carvão mineral e pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Composição do pneu (B)			
	0%	5%	10%	30%
<i>Tipo de pneu inservível (A)</i>				
T1	577,831	575,682	579,873	574,941
	574,486	581,063	577,544	579,572
T2	577,831	576,374	579,705	576,660
	574,486	577,252	572,272	576,760

Tabela 20 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de T_p das misturas de carvão mineral e pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	5,823	1	5,823	0,69	0,42897	5,32
Colunas (B)	4,718	3	1,573	0,19	0,90200	4,07
Interações (AB)	4,307	3	1,436	0,17	0,91294	4,07
Residual	67,117	8	8,390			
Total	81,964	15				

O resultado da Tabela Anova revela que os valores calculados de F para os fatores A, B e AB são menores do que o F crítico para um intervalo de confiança de 95% (valor-P < 0,05). Assim, isto indica que não existe diferenças significativas entre as temperaturas de pico (T_p) das misturas, ou seja, T_p independe do tipo e da composição de pneu inservível na mistura no nível de confiança de 95%.

Tabela 21 - Dados de taxa máxima de reação - R_{\max} (min^{-1}) das misturas de carvão mineral e pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Composição do pneu (B)			
	0%	5%	10%	30%
Tipo de pneu inservível (A)				
T1	0,1648	0,1620	0,1620	0,1431
	0,1681	0,1591	0,1634	0,1457
T2	0,1648	0,1685	0,1572	0,1405
	0,1681	0,1630	0,1627	0,1423

Tabela 22 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de R_{\max} das misturas de carvão mineral e pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,000000	1	0,000000	0,01	0,912545	5,32
Colunas (B)	0,001347	3	0,000449	70,22	0,000004	4,07
Interações (AB)	0,000043	3	0,000014	2,27	0,157776	4,07
Residual	0,000051	8	0,000006			
Total	0,001442	15				

Sy = 0,00178 Ld = 0,00536

F calculado > F crítico para fator B → Há influência da composição de pneu inservível no R_{\max} das misturas no intervalo de confiança de 95%.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as médias de R_{\max} foi significativa entre as composições nos níveis:

- 0% e 10%;
- 5% e 30%;
- 10 e 30%.

Os níveis com diferenças significativas entre si foram alocados em 2 grupos estatísticos (A e B) que podem ser vistos na Figura 5.17 dos resultados e discussão.

Tabela 23 - Dados de grau de combustão à 500°C (%) das misturas de carvão mineral e pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis <i>Tipo de pneu inservível (A)</i>	Composição do pneu (B)			
	0%	5%	10%	30%
T1	8,375	9,499	11,888	24,446
	9,900	11,216	11,088	21,616
T2	8,375	8,931	12,725	20,937
	9,900	10,016	11,834	22,092

Tabela 24 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de grau de conversão à 500°C das misturas de carvão mineral e pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,647	1	0,647	0,53	0,48761	5,32
Colunas (B)	445,185	3	148,395	121,41	0,00000	4,07
Interações (AB)	3,060	3	1,020	0,83	0,51167	4,07
Residual	9,778	8	1,222			
Total	458,669	15				

Sy = 0,7817 Ld = 2,3452

F calculado > F crítico para fator B → Há influência da composição de pneu inservível no grau de conversão à 500°C das misturas no intervalo de confiança de 95%.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as médias dos graus de conversão à 500°C foi significativa entre as composições nos níveis:

- 30% e os demais;
- 0% e 10%;

Os níveis com diferenças significativas entre si foram alocados em 3 grupos estatísticos (A, B e C) que podem ser vistos na Figura 5.19 dos resultados e discussão.

Tabela 25 - Dados de grau de conversão à 600°C (%) das misturas de carvão mineral e pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Composição do pneu (B)				
	Tipo de pneu inservível (A)	0%	5%	10%	30%
T1		72,482	69,012	70,839	79,768
		73,682	70,033	70,579	75,265
T2		72,482	70,778	71,277	73,852
		73,682	69,464	72,297	77,808

Tabela 26 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de grau de conversão à 600°C das misturas de carvão mineral e pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,000	1	0,000	0,00001	0,99756	5,32
Colunas (B)	105,284	3	35,095	13,16	0,00185	4,07
Interações (AB)	4,364	3	1,455	0,55	0,66494	4,07
Residual	21,341	8	2,668			
Total	130,990	15				

Sy = 1,1549 Ld = 3,4647

F calculado > F crítico para fator B → Há influência da composição de pneu inservível no grau de conversão à 600°C das misturas no intervalo de confiança de 95%.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as médias dos graus de conversão à 600°C foi significativa entre a composição de 30% e as demais.

Os níveis com diferenças significativas entre si foram alocados em 2 grupos estatísticos (A, B) que podem ser vistos na Figura 5.19 dos resultados e discussão.

Tabela 27 - Dados de grau de conversão à 700°C (%) das misturas de carvão mineral e pneu inservível utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fatores Controláveis	Composição do pneu (B)				
	Tipo de pneu inservível (A)	0%	5%	10%	30%
T1		99,712	98,861	99,348	99,595
		99,438	99,191	99,894	99,272
T2		99,712	99,881	99,479	99,554
		99,438	99,701	99,946	99,283

Tabela 28 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de grau de conversão à 700°C das misturas de carvão mineral e pneu inservível.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	valor-P	F crítico
Linhas (A)	0,177	1	0,177	2,87	0,12848	5,32
Colunas (B)	0,183	3	0,061	0,99	0,44400	4,07
Interações (AB)	0,417	3	0,139	2,26	0,15870	4,07
Residual	0,493	8	0,062			
Total	1,270	15				

F calculado < F crítico para os fatores A, B e AB → grau de conversão à 700°C independe do tipo de amostra de pneu inservível e da granulometria no nível de confiança de 95%.