

Pirólise de pneus inservíveis para fins energéticos: uma revisão dos produtos de pirólise e suas aplicações

Pyrolysis of waste tires for energy purposes: a review of pyrolysis products and their applications

Pedro Czamanski Schwalm¹
Nicolas Luca Suppi Vinhas Rangel²
Gabriela Pereira da Silva Maciel³

Resumo

Este artigo de revisão traz pela primeira vez para a literatura brasileira discussões mais aprofundadas sobre as características físico-químicas dos produtos da pirólise de pneus inservíveis e suas aplicações. As propriedades físico-químicas e distribuições dos produtos, resultantes da pirólise (sólido - *char*, gasoso - *syngas* e líquido - óleo pirolítico), foram discutidas, com relação às variações das condições de pirólise. Na revisão é mostrado que as interações das variáveis do processo de pirólise também influenciam na ocorrência de reações secundárias, as quais interferem na distribuição dos produtos. Os produtos gasosos e líquidos, obtidos da pirólise de pneus inservíveis, foram apresentados como uma valiosa fonte de combustível para a geração de calor e energia elétrica. O sólido pirolítico, além da utilização como combustível sólido, tem potencial para a recuperação de negro de fumo e utilização como adsorvente, após processo de ativação. Atualmente, o produto líquido de pirólise tem recebido maior atenção dos pesquisadores, dada a sua flexibilidade em termos de armazenamento e transporte, seu alto conteúdo energético, sua possibilidade de recuperação dos hidrocarbonetos e propriedades como combustível alternativo em motores de combustão interna.

Palavras-chave: Resíduo de pneu. Pirólise. Produtos da pirólise.

Abstract

This review article brings for the first time to the Brazilian literature more in-depth discussions about the physicochemical characteristics of waste tire pyrolysis products and their applications. The physicochemical properties and product distributions resulting from pyrolysis (solid - char, gas - syngas and liquid - pyrolysis liquid) were discussed with respect to variations in pyrolysis conditions. In the review, it is shown that the interactions of the pyrolysis process variables also influence the occurrence of secondary reactions, which interfere in the distribution of the products. The gaseous and liquid products, obtained from the waste tire pyrolysis, were presented as a valuable fuel source for the generation of heat and electricity. The pyrolytic solid, in addition to being used as a solid fuel, has the potential for the recovery of carbon black and use as an adsorbent, after the activation process. Currently, the liquid pyrolysis product has received greater attention from researchers, given its flexibility in terms of storage and transport, its high-energy content, its possibility of recovering hydrocarbons and properties as an alternative fuel in internal combustion engines.

Keywords: Waste tire. Pyrolysis. Pyrolytic products.

¹ Graduado em Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia e acadêmico em Engenharia de Gestão de Energia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Tramandaí, RS, Brasil. <https://orcid.org/0000-0001-8913-0511>. E-mail: pedroschwalm@hotmail.com

² Mestrando no Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais (PPGCIMAT) pela UFRGS, Porto Alegre, RS, graduando em Engenharia de Gestão de Energia e graduado em Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia pela UFRGS, Tramandaí. <https://orcid.org/0000-0001-7870-7979>. E-mail: nico.csb@windowslive.com

³ Doutora e mestre em Química pela UFRGS, Porto Alegre. Professora do Departamento Interdisciplinar pela UFRGS, Tramandaí. <https://orcid.org/0000-0002-5253-4720>. E-mail: gabriela.pereira@ufrgs.br

Artigo recebido em 27.08.2019 e aceito em 19.05.2020.



1 Introdução

O crescimento da urbanização, da industrialização e do consumo, a partir da Revolução Industrial, que iniciou na Inglaterra no século XVIII e que se espalhou por todo o mundo, tem levado a um processo intenso de degradação do meio ambiente pela alta produção de resíduos e grande consumo de energia, ameaçando os recursos naturais e energéticos. A sociedade moderna tem como principal recurso energético as matérias-primas oriundas do petróleo, um combustível fóssil, esgotável e altamente poluente. A preocupação, com relação à sustentabilidade do processo de crescimento das economias mundiais e do futuro dos recursos não renováveis, tem aumentado o uso de fontes renováveis de energia e processos de valorização de resíduos, gerados pelas atividades humanas e industriais, para a obtenção de combustíveis e recuperação energética.

A utilização de resíduos é de fundamental importância, pois evita o descarte inadequado e minimiza o consumo dos recursos naturais. Dessa forma, a utilização de resíduos não-biodegradáveis para a produção de combustíveis e energia apresenta-se como uma alternativa promissora, pois, em caso de grandes descobertas e aprimoramento das tecnologias de conversão, dois grandes problemas da atualidade podem ser solucionados.

Alguns dos resíduos mais representativos do processo de crescimento dos centros urbanos são os pneus automotivos. Com o crescimento automobilístico, ocorre também a maior produção de pneus que, por falta de mecanismos técnicos e econômicos para o descarte adequado e ou tecnologias de reaproveitamento dos pneus inservíveis, aumenta a problemática ambiental. Os pneus inservíveis, quando descartados inadequadamente, resultam em sérios riscos ao meio ambiente e à saúde pública.

Como os pneus são constituídos, principalmente de hidrocarbonetos de cadeia longa, o reprocessamento de pneus para obter esses compostos poderia fornecer uma maneira econômica de tratar essa forma de resíduo, recuperando para a energia os valiosos hidrocarbonetos dos pneus e para o fornecimento de produtos químicos (MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Consequentemente, o reprocessamento de pneus poderia acarretar a redução da dependência dos combustíveis fósseis, o que, por sua vez, ajudaria a mitigar as ameaças de escassez de combustíveis não renováveis e as mudanças climáticas.

Em comparação com o carvão, a borracha dos pneus tem um poder calorífico maior, bem como uma quantidade considerável de negro de fumo. Dessa forma, é compreensível o desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento do seu alto potencial energético,

a fim de progredir na busca de combustíveis alternativos, redução e mitigação das emissões de CO₂, além de redução e/ou reciclagem de matérias-primas.

A combustão de pneus produz gases tóxicos que contêm produtos químicos carcinogênicos e mutagênicos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019), do mesmo modo que a incineração de pneus exige sistemas caros de controle de emissões de ar. Em aterros sanitários, os pneus não são degradados facilmente e, devido a sua forma e impermeabilidade, armazenam água por um longo período de tempo, viabilizando locais de criação de larvas de mosquitos que são vetores de doenças, como dengue, chikungunya, zika e malária (RAMARAD *et al.*, 2015).

Nesse contexto, a pirólise está recebendo grande atenção como tecnologia para a recuperação de energia dos resíduos de pneus. Dentre os processos térmicos a principal vantagem da pirólise sobre a combustão ou incineração é o fato de se trabalhar na ausência de oxigênio (atmosfera inerte), o que evita a formação de compostos oxigenados, como dioxinas e furanos que são compostos extremamente tóxicos e poluentes (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019).

A pirólise é uma alternativa tecnológica promissora para o tratamento de resíduos de borracha de pneu, pois produz três frações com diferentes potenciais de aplicações (D'AGOSTO; SOUZA, 2013). A fração sólida, constituída de um carbono amorfo e cargas inorgânicas, pode ser usada como combustível, como carvão fino em siderurgia, como carvão ativado (após tratamento) ou mesmo como carga para substituir negro de fumo em formulações de novas borrachas (GUPTA *et al.*, 2014). Toda a estrutura metálica dos rejeitos de borracha pode ser recuperada, antes da pirólise e reutilizada na produção de novas peças (como peneiras e moinhos) ou mesmo recicladas na produção de novos aços. A fração líquida, constituída principalmente de hidrocarbonetos, pode ser utilizada como combustíveis e produtos de química fina, e a fração gasosa pode ser utilizada na geração de calor e energia elétrica (GUPTA *et al.*, 2014; QUEK; BALASUBRAMANIAN, 2013).

Portanto, este artigo de revisão tem como objetivo apresentar o processo de pirólise aplicado aos resíduos de pneus, fornecendo informações sobre as propriedades físico-químicas dos produtos gerados na pirólise e seus usos potenciais.

2 Desenvolvimento

Esta pesquisa constituiu-se de uma revisão da literatura com o intuito de mostrar a possibilidade de utilização dos pneus inservíveis como matéria-prima

para a pirólise e obtenção de seus produtos (líquido, sólido e gasoso), como substitutos aos produtos derivados de petróleo. As referências analisadas, para a produção deste trabalho, foram consultadas, através das bases de dados Science Direct, Scielo, Scopus, entre outras. Os principais termos utilizados para a pesquisa foram: “pneus inservíveis”, “pirólise”, “produtos da pirólise de pneus” e “aproveitamento energético de pneus”.

2.1 Processo de Pirólise

No processo de pirólise, o material é aquecido na ausência de oxigênio e gera produtos gasosos (*syngas*, formado principalmente por CO₂, H₂, CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄), produtos líquidos (óleo pirolítico e alcatrão) e produtos sólidos (*char*, constituído por carvão e cinzas) (TORRETTA *et al.*, 2015).

Os produtos de pirólise podem ser controlados pela regulação das condições do processo, podendo-se citar como parâmetros que afetam a decomposição do material: temperatura do processo, a taxa de aquecimento, fluxo de gás, pressão, tamanho das partículas, tempo de residência das fases sólidas e vapores e presença de catalisadores (SCHEIRS, 2006).

A pirólise de pneus é um processo endotérmico que é mantido pela temperatura do reator. Portanto, a temperatura exerce um efeito considerável nos produtos e no grau de conversão. Por essa razão, é a variável governante com maior influência na pirólise. Como será mostrado nesta seção, o tamanho de partícula e a taxa de aquecimento interferem nos fenômenos de transferência de calor com uma direta relação com o tempo de pirólise e, conseqüentemente, também influenciam nas distribuições de gases, líquidos e sólidos e nas suas características físico-químicas. Portanto, alterar um ou mais desses parâmetros pode alterar a concentração e propriedades dos produtos (CAO *et al.*, 2008).

A pirólise pode ser classificada de acordo com os parâmetros do processo. A taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e gasosa são características que diferenciam os processos realizados. Alguns autores divergem em relação a esses parâmetros para a denominação do processo de pirólise. Neste artigo, as classificações de pirólise serão abordadas, segundo Vieira *et al.* (2014) e são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1- Classificações do processo de pirólise

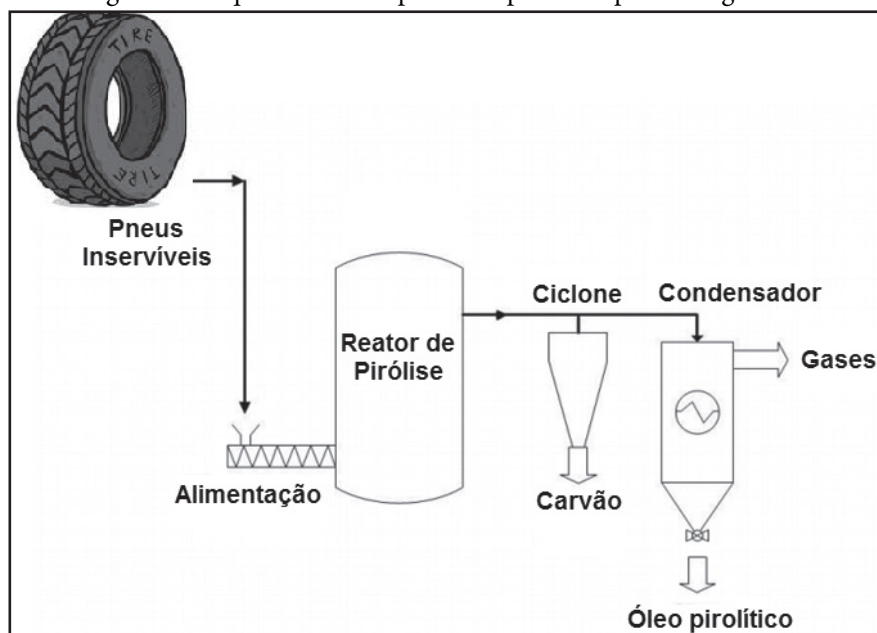
Tipo de pirólise	Tempo de residência	Temperatura	Produto majoritário
Convencional	5-30 min	Até 600°C	Óleo, carvão e gás
Lenta	Horas/dias	< 500°C	Carvão
Rápida	0,5 a 5 segundos	Entre 500°C e 550°C	Óleo
Flash	< 1 segundo	Até 1000°C	Óleo ou gás

Fonte: Adaptado de Vieira *et al.* (2014).

O alto conteúdo de compostos voláteis nos pneus faz dele um material promissor para geração de energia (JANG *et al.*, 1998). Em geral, na pirólise de pneus inservíveis, três frações são adquiridas: alcatrão e óleo pirolítico (produtos líquidos), gás (fração gasosa) e carvão e cinzas (resíduo sólido) (ANTONIOU; ZABANIOTOU, 2013; TORRETTA *et al.*, 2015; WILLIAMS, 2013). Cada componente obtido é altamente dependente da composição polimérica e das condições da pirólise (GARCÍA-CONTRERAS *et al.*, 2015). A fração gasosa é constituída, geralmente, por hidrocarbonetos leves (C1-C5), enquanto a fração líquida é rica em parafinas, olefinas e compostos aromáticos. O alcatrão (fração oleosa) contém compostos com alto ponto de ebulição. O resíduo sólido da pirólise é composto por carvão (oriundo do carbono fixo) e matéria inorgânica (cinzas) (ANTONIOU; ZABANIOTOU, 2013; TORRETTA *et al.*, 2015; WILLIAMS, 2013). A figura 1 apresenta o esquema típico de uma planta de pirólise.

Nisar *et al.* (2018) estudaram a influência da temperatura nos produtos da pirólise de pneus inservíveis na faixa de temperatura de pirólise entre 500 e 800 °C. Os autores relatam que os resíduos sólidos diminuem com o aumento da temperatura de pirólise e há um aumento na concentração de alcatrão, quando a temperatura é aumentada de 500 °C para 770 °C. Os pesquisadores não verificaram aumento significativo na fração gasosa com o aumento da temperatura e acreditam que isso ocorra pelo fato da fração volatilizada ser instantaneamente resfriada, não sendo possível a gaseificação dos voláteis. Os produtos gasosos e líquidos foram analisados por cromatografia em fase gasosa e os principais hidrocarbonetos detectados foram C1-C5, na fração gasosa e, na faixa de C16-C19, na fração líquida. As análises qualitativas e quantitativas realizadas no estudo mostraram uma influência positiva da temperatura no rendimento de vários hidrocarbonetos. Resultados de outros estudos semelhantes também foram relatados pelos autores.

Figura 1 - Esquema de uma planta de pirólise e produtos gerados



Fonte: Adaptado de Bridgwater (1999).

Como, por exemplo, o trabalho de Berrueco *et al.* (2005), que realizaram a degradação térmica do pneu inservível em um reator de batelada com leito fixo na faixa de temperatura de 400–700 °C, em atmosfera inerte, e, também obtiveram três frações: óleo, gás e carvão. Esses autores notaram um aumento no rendimento de óleo, à medida que a temperatura variou de 400 para 500 °C, no entanto, nenhum aumento foi observado acima de 500 °C. O rendimento do carvão foi oposto ao do óleo, ou seja, o aumento da temperatura diminuiu o rendimento de carvão. Em contrapartida, nesse estudo, o rendimento do gás mostrou um ligeiro aumento, quando a temperatura variou de 400 °C para 700 °C. Da mesma forma, Zabaniotou e Stavropoulos (2003) também obtiveram óleo, gás e carvão como produtos da pirólise de pneu inservível. Um estudo detalhado foi conduzido por eles para verificar o uso dos produtos de pirólise.

Rodríguez *et al.* (2001) realizaram a pirólise de pneu em uma autoclave de aço inoxidável de 3,5 dm³ com faixa de temperatura de 300 a 700 °C. Os produtos obtidos na pirólise foram coletados e caracterizados. Surpreendentemente, nenhum efeito foi observado na quantidade e qualidade dos produtos na temperatura acima de 500 °C por esses pesquisadores. Assim como no estudo de Laresgoiti *et al.* (2004), que realizaram a pirólise de pneu de carro na mesma faixa de temperatura de 300 a 700 °C e tipo de autoclave, nenhum efeito de temperatura foi observado, em relação ao rendimento dos produtos líquidos. Os autores relatam que o óleo obtido era uma mistura complexa de

compostos aromáticos (53,4–74,8%), compostos nitrogenados (2,47–3,5%) e alguns compostos oxigenados (2,29–4,85%). O alto conteúdo de compostos aromáticos nos óleos de pneus foi justificado pelos autores, em virtude da natureza aromática do material polimérico de origem, a borracha de estireno-butadieno e também, devido à ciclização de estruturas de olefinas, seguida de reações de desidrogenação, que ocorrem durante o processo de pirólise. A presença dos compostos oxigenados, como fenóis e ácidos, foi explicada pela degradação térmica dos componentes oxigenados do pneu, como ácido esteárico e óleos extensores, por exemplo. Assim como, os compostos nitrogenados, presentes nos óleos de pneus, foram provavelmente derivados dos aceleradores à base de nitrogênio, como tioureias e aminas usados na composição dos pneus.

Entretanto, González *et al.* (2001) relatam que, quando pirolisaram pneus de automóveis triturados em atmosfera inerte de N₂, em um forno com reator horizontal, observaram um aumento no rendimento do gás e redução correspondente no rendimento do carvão com o aumento da temperatura. Uma diminuição na fração de óleo também foi observada acima de 575 °C, o que foi atribuído à forte quebra das moléculas em altas temperaturas.

Díez *et al.* (2004) realizaram a pirólise de partículas de pneus também em um forno contendo reator horizontal. O gás e o líquido foram coletados separadamente, enquanto o carvão permaneceu na navícula (recipiente em forma de barco também chamado de “barquinha”). Para estudar a combustibilidade do

carvão e do óleo, foi realizada a análise termogravimétrica. O produto gasoso foi analisado por cromatografia gasosa para identificação e quantificação de CO, CO₂, H₂ e hidrocarbonetos. Os pesquisadores observaram que mais de 95% da fração gasosa consistia em hidrocarbonetos de baixa massa molar e hidrogênio.

De modo geral, o aumento da temperatura de pirólise leva a um aumento dos produtos líquidos gerados até uma temperatura de 450-500 °C, em virtude do aumento da geração de compostos voláteis condensáveis e não condensáveis. Para temperaturas superiores a 500 °C, somente a fração gasosa é afetada, desde que ocorram reações secundárias, por meio das quais o líquido de pirólise é gaseificado. Portanto, a temperatura de 500°C é considerada a mais adequada para o processo de pirólise, de acordo com vários autores (BERRUECO *et al.*, 2005; LARESGOITI *et al.*, 2000; MASTRAL *et al.*, 2000; MURILLO *et al.*, 2006; RODRÍGUEZ *et al.*, 2001; UCAR *et al.*, 2005), visto que, nessa temperatura, ocorre a completa degradação do pneu em diferentes fluxos de gás inerte e taxas de aquecimento.

Embora seja bem conhecido que o tamanho das partículas interfere na transferência de calor e, conseqüentemente, altera os rendimentos e as propriedades dos produtos da pirólise, poucos estudos sobre a influência do tamanho das partículas no desempenho do processo de pirólise de pneus têm sido realizados. Alguns autores justificam esse fato, em virtude de vários trabalhos trazerem a taxa de transferência de calor como variável do processo. Como o tamanho da partícula é determinante para a taxa de transferência de calor, quanto maior a granulometria, mais lento é o aquecimento e, portanto, a reação de pirólise é realizada a uma temperatura mais baixa.

Os requisitos da taxa de transferência de calor impõem limitações de tamanho de partícula (ISLAM; HANIU; BEG, 2008), uma vez que o calor pode fluir apenas até certa profundidade em partículas maiores, em um determinado tempo de pirólise, em comparação com a degradação quase completa das partículas pequenas (BARBOOTI *et al.*, 2004).

Alguns trabalhos, relatados na literatura, mostram que a diminuição do tamanho de partícula de pneus, aumenta o rendimento da fração líquida no processo de pirólise. Também é relatado que, em geral, são preferidos tamanhos de partículas menores para minimizar os efeitos de transferência de calor e massa, e assim, obter uma maior conversão de produtos nas reações primárias. No entanto, dependendo da taxa de aquecimento e do tempo de residência dos voláteis, partículas menores podem levar a uma rápida desvolatilização (liberação dos compostos voláteis pela ação do calor) e, conseqüentemente, possíveis reações secundárias.

O aumento da taxa de aquecimento leva ao aumento da taxa de degradação e afeta também a temperatura de início e término da máxima desvolatilização. Esse fenômeno pode ser atribuído aos efeitos combinados da transferência de calor e às mudanças na cinética da decomposição (WILLIAMS; BESLER, 1995). Portanto, maiores taxas de aquecimento em pirólise rápida, além de promover um aumento na quantidade de voláteis (SENNECA; SALATINO; CHIRONE, 1999), levam a um aumento na temperatura do processo em comparação com a pirólise lenta. No entanto, isso pode levar a reações secundárias e, como consequência, um aumento na fração gasosa. Por essa razão, o tempo de residência dos voláteis, liberados na pirólise rápida, deve ser diminuída para minimizar reações secundárias e maximizar a fração líquida derivada dos gases condensáveis.

Senneca, Salatino e Chirone (1999) concluíram que as características dos vapores liberados no processo de pirólise foram influenciadas principalmente pela taxa de aquecimento, bem como pelo equilíbrio entre a desvolatilização primária (liberação de compostos voláteis do pneu) e secundária (liberação dos compostos voláteis dos produtos da pirólise). A taxa de aquecimento está também diretamente relacionada às características do reator.

A taxa de aquecimento é um dos parâmetros mais estudados na pirólise, porque, além de afetar os rendimentos de produtos (como mostrado anteriormente nos tipos de pirólise), também influencia o tempo de conclusão da pirólise e a energia necessária para processo (SENNECA; SALATINO; CHIRONE, 1999; WILLIAMS; BESLER, 1995).

Cheung *et al.* (2011), ao realizarem um estudo da cinética e modelo de transferência de calor em processo de pirólise, relataram que taxas de aquecimento mais baixas exigiam menos energia para completar a pirólise, entretanto, com aumento no tempo de pirólise. Em contraste, taxas de aquecimento mais altas precisavam de mais energia, porém o tempo de pirólise diminuía.

De acordo com a literatura, baixas taxas de aquecimento podem levar a alguma resistência à transferência de massa ou de calor dentro da partícula. As restrições de transferência de calor e massa são minimizadas com taxas de aquecimento mais altas, aumentando, assim, o rendimento da fração líquida e diminuindo o rendimento da fração sólida, como verificado na pirólise rápida.

Outro parâmetro analisado por alguns pesquisadores é o fluxo de gás de arraste, o gás nitrogênio (N₂) é o mais utilizado para esse fim. A presença do gás inerte (N₂ ou He), no processo de pirólise, permite controlar a ocorrência de reações secundárias e também garante

a ausência de oxigênio que poderia levar a reações de oxidação. Alguns estudos mostram que o aumento do fluxo de gás inerte aumenta o rendimento dos produtos líquidos. A redução do fluxo de gás faz com que a fração líquida e o resíduo sólido sejam diminuídos e a fração gasosa aumentada, devido ao aumento do tempo de residência dos voláteis, que favorece a ocorrência de reações secundárias (CUNLIFFE; WILLIAMS, 1998; ISLAM; HANIU; BEG, 2008). Alguns processos de pirólise utilizam gás de arraste não inerte, como por exemplo H_2 (hidro-pirólise), CO_2 e CH_4 (metano-pirólise) e, nesse caso, reações secundárias tanto homogêneas quanto heterogêneas podem ocorrer, afetando as características dos produtos de pirólise (BETANCUR; MARTÍNEZ; MURILLO, 2009; OGASAWARA; KURODA; WAKAO, 1987).

Como dito anteriormente, o tempo de residência dos voláteis está diretamente relacionado com o fluxo de gás de arraste, entretanto são fatores inversamente proporcionais, ou seja, menores fluxos de gás de arraste propiciam maiores tempos de residência, os quais favorecem as reações secundárias e, conseqüentemente, aumentam a concentração da fração gasosa nos produtos. Para altas taxas de aquecimento e temperaturas, os produtos líquidos do processo dentro do reator podem sofrer quebras (craqueamento), aumentando a produção de gases não condensáveis.

A pressão no interior do reator de pirólise também interfere na composição e rendimento dos produtos. O aumento da pressão favorece a ocorrência de reações secundárias e reações de desidrogenação. Por outro lado, a pirólise à vácuo reduz a incidência de reações secundárias, pois o tempo de residência dos voláteis é pequeno, favorecendo o rendimento da fração líquida. Alguns autores explicam esse efeito pelo fato do vácuo

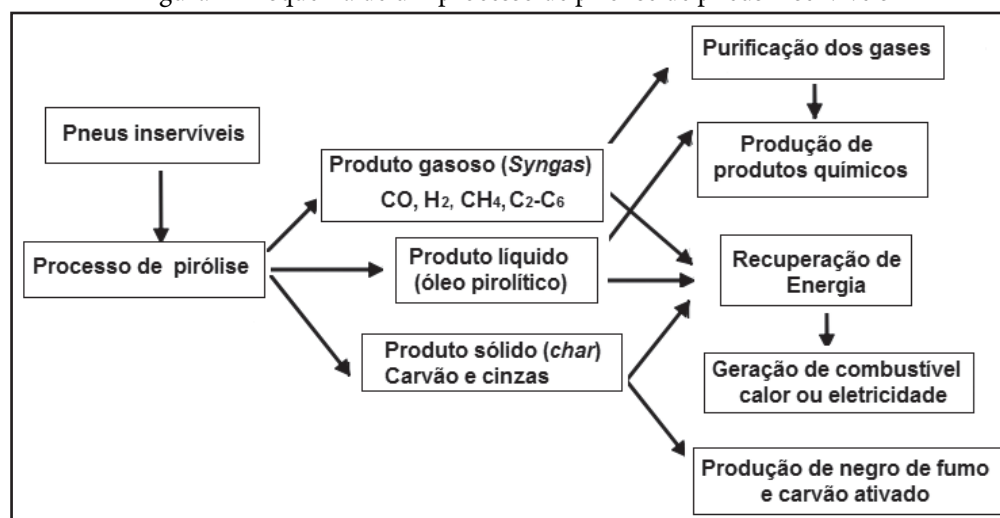
aumentar a difusão dos voláteis para fora das partículas de pneu e relatam, como principal vantagem da pirólise a vácuo, a diminuição da temperatura de pirólise (LI *et al.*, 2004; SCHEIRS, 2006; ZHANG *et al.*, 2008).

De um modo geral, processos de pirólise à pressão atmosférica são satisfatórios, com maior formação de produtos líquidos que processos que utilizam alta pressão, no entanto, quanto menor a pressão (vácuo), menor a possibilidade de ocorrer reações secundárias e menor produção de resíduo sólido. Além disso, uma diminuição na pressão pode levar a uma redução na temperatura do processo, diminuindo a demanda de energia térmica do processo de pirólise.

3 Propriedades físico-químicas dos produtos da pirólise de pneus

As propriedades físico-químicas e distribuições dos produtos resultantes da pirólise (sólido - *char*, gasoso - *syngas* e líquido - óleo de pirolítico) são dependentes das condições de pirólise. As interações das variáveis do processo de pirólise também influenciam na ocorrência de reações secundárias, as quais interferem na distribuição dos produtos. A figura 2 apresenta um esquema do processo de pirólise de pneus inservíveis, seus produtos e possíveis aplicações. Os produtos gasosos e líquidos, obtidos da pirólise de pneus inservíveis, são considerados uma valiosa fonte de combustível para a geração de calor e energia elétrica, além da produção de produtos de química fina. O sólido pirolítico, além da utilização como combustível sólido, tem potencial para a recuperação de negro de fumo e utilização como adsorvente, após processo de ativação (D'AGOSTO; SOUZA, 2013; GUPTA *et al.*, 2014; QUEK; BALASUBRAMANIAN, 2013).

Figura 2 - Esquema de um processo de pirólise de pneus inservíveis



Fonte: Os autores (2019).

3.1 Fração gasosa

O gás, oriundo dos compostos não condensáveis da pirólise de pneu, é chamado de gás pirolítico, pirogas ou *syngas*. A fração gasosa é composta principalmente por hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e por parafinas e olefinas de cadeia curta (C1-C5), tais como: etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4), propano (C_3H_8), propeno (C_3H_6), butano (C_4H_{10}), buteno (C_4H_8) e butadieno (C_4H_6). Compostos sulfurados (H_2S , SO_2 , COS, CS_2) e nitrogenados (NH_3) podem estar presentes em baixas concentrações (TENG *et al.*, 1995; ZHANG *et al.*, 2008). A presença de compostos C4 é atribuída principalmente à degradação térmica das borrachas de polibutadieno (BR) e estireno butadieno (SBR). A borracha natural (NR) também presente na composição dos pneus, começa a se degradar, a partir de 380°C, seguida da degradação da SBR a 450°C e da BR a 460°C. No entanto, a degradação das borrachas começa a ser apreciável em torno de 200°C e, a partir dessa temperatura, uma quantidade significativa de compostos voláteis é liberada (SINGH *et al.*, 2019).

Em temperaturas mais elevadas, os hidrocarbonetos saturados sofrem quebra de ligação formando hidrocarbonetos insaturados e liberando átomos de hidrogênio. Kyari, Cunliffe e Williams (2005) e Dai *et al.* (2001) obtiveram alta quantidade de H_2 em seus estudos, com percentuais variando entre 13 - 27% e 20 - 21%, respectivamente. Vários autores relatam terem determinado concentrações de hidrogênio de aproximadamente 15-20% que aumentaram, à medida que a reação prosseguiu, chegando a um valor final de 32-36% (SONG *et al.*, 2017; UCAR *et al.*, 2005; YATSUN; KONOVALOV; KONOVALOV, 2008).

Nos estudos realizados por Singh *et al.* (2019), o metano foi o principal hidrocarboneto produzido seguido por etileno, propano e butano. Undri *et al.* (2013) identificaram C1 e C2 como os principais componentes gasosos, enquanto Rodríguez *et al.* (2001) encontraram C1 e C4 como compostos dominantes, durante a pirólise a 300-700 °C. Singh *et al.* (2019) também relatam que a alta concentração de hidrocarbonetos pesados nos gases foi encontrada na fase inicial da reação, devido ao baixo craqueamento e à baixa temperatura, enquanto que com o aumento da temperatura ocorre a quebra das moléculas e aumento da concentração dos hidrocarbonetos mais leves. A concentração dos compostos C2 também aumentou com o aumento da temperatura. A concentração de C_2H_4 (eteno) foi maior que a do C_2H_6 (etano), indo ao encontro das observações feitas por Rodríguez *et al.* (2001) e Leung *et al.* (2002). Segundo esses autores, isso se deve ao fato de que os monômeros básicos de borracha sintética como BR e

SBR produzem mais C1 e buteno. Essa maior evolução de hidrocarbonetos mais leves, também pode ser causada pela ocorrência de reações secundárias e quebra do buteno (CHEUNG *et al.*, 2011). As concentrações de hidrocarbonetos, como propano e butano, foram máximas na fase inicial e intermediária da reação e reduziram, durante o final do processo, devido à falta de voláteis formados.

3.1.1 Aplicação do gás

O gás de pirólise pode ser utilizado como gás combustível para a geração de calor, devido ao seu alto poder calorífico (SINGH *et al.*, 2019). Policella *et al.* (2019) mostraram que o poder calorífico do *syngas* da pirólise, realizada por eles, foi superior a 45 MJ/kg que é quase tão alto quanto o gás natural, de modo que os pneus de inservíveis oferecem grande potencial de recuperação de energia na forma de *syngas*. Outra utilização, após a purificação do gás para a remoção de particulados, alcatrões e contaminantes, é a produção de energia elétrica, usando turbinas a gás, motores a gás, ou células de combustível que utilizam o H_2 extraído do *syngas* (KARATAS; OLGUN; AKGUN, 2012). O uso mais frequente do *syngas* é o fornecimento de calor exigido pelo próprio processo. Nesse contexto, processos de pirólise, utilizando diferentes tecnologias, mostraram-se autossuficientes, em relação às suas necessidades energéticas (AYLÓN *et al.*, 2007; GALVAGNO *et al.*, 2002; LARESGOITI *et al.*, 2000; LEUNG *et al.*, 2002).

3.2 Fração sólida

Como um dos produtos de pirólise, tem-se o carvão pirolítico, material rico em carbono, também chamado de *char*. Esse material é composto por carbono e compostos inorgânicos (Zn, Ca e Si), utilizados na fabricação do pneu. A composição do *char* depende do tipo de pneu e das condições do processo de pirólise. Na temperatura de pirólise de 500 °C, tem-se um rendimento de resíduo sólido na faixa de 35-40% em peso (carbono fixo e cinzas) (SINGH *et al.*, 2019).

3.2.1 Aplicação do *char* de pneu

Segundo alguns autores, o *char* pode apresentar poder calorífico entre 25 e 34 MJ/kg, dependendo das condições da pirólise, (DÍEZ *et al.*, 2004; GONZÁLEZ *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2004; UCAR *et al.*, 2005) fato que o torna muito atraente como combustível sólido.

Outra aplicação possível é a sua utilização na fabricação de compostos de borracha como negro de fumo. O negro de fumo é um material essencialmente constituído por carbono elementar na forma de

partículas aproximadamente esféricas de diâmetro máximo inferior a 1µm, aglutinadas em agregados. No entanto, alguns autores relatam que um típico negro de fumo pirolítico não pode ser reutilizado como negro de fumo virgem, devido à alta concentração de impurezas inorgânicas (MASTRAL *et al.*, 1999; MARTÍNEZ *et al.*, 2019).

Martínez *et al.* (2019) produziram negro de fumo pirolítico, em processo de pirólise contínua, e realizaram a desmineralização (lixiviação química) para produzir um negro de fumo padrão para fins comerciais. O processo de desmineralização foi realizado, utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), para remover os minerais contidos no negro de fumo pirolítico. Após a desmineralização, os autores relatam que houve uma redução de 67% no teor de cinzas e um pequeno aumento da área superficial, em relação ao negro de fumo não desmineralizado. Entretanto, alguns autores relatam que o carvão, obtido na pirólise, é um bom substituto para o negro de fumo no processo de fabricação de pneus sem qualquer modificação (KAMINSKY; MENNERICH, 2001; MIKULOVA *et al.*, 2013; ROY; CHAALA; DARMSTADT, 1999). Faulkner e Weinecke (2001) obtiveram em seus experimentos um negro de fumo pirolítico com propriedades semelhantes a um negro de fumo comercial, em termos de absorção de iodo, descoloração por tolueno, análise de área superficial por isoterma Brunauer, Emmett e Taller (BET) e tamanho médio de partícula. A produção de coque de pneu foi testada para utilização em rodovias há mais de duas décadas (BENALLAL *et al.*, 1995).

O *char* também tem alto potencial para ser utilizado como carvão ativado, após tratamento térmico, o que aumenta o seu valor agregado (ANTONIOU; STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2014; MURILLO *et al.* 2005; SAN MIGUEL; FOWLER; SOLLARS, 2003; TENG *et al.*, 1995). De acordo com Helleur *et al.* (2001), o carvão ativado produzido, a partir do *char* de pirólise de pneu pode ser usado como um carvão alternativo, para a remoção de pigmentos de cor em indústrias de corantes e outros produtos químicos em efluentes industriais.

Singh *et al.* (2019), relatam que a pirólise de resíduos de pneus produziu uma quantidade significativa de *char* com alta área superficial, que, após processo de ativação, poderia melhorar ainda mais essa propriedade e ser utilizado como carvão ativado no tratamento de águas residuárias.

3.3 Fração líquida

Nas últimas décadas, foram realizados vários estudos para investigar os parâmetros do processo

de pirólise de resíduos de pneus, uma vez que as características dos óleos produzidos variaram amplamente com as diferentes condições de pirólise. A pirólise de polímeros também é conhecida como destilação destrutiva. A tendência geral na literatura mostra que a proporção de aromáticos e alifáticos nos líquidos de pirólise variam com a temperatura e a pressão. Os compostos alifáticos são mais abundantes no óleo pirolítico a temperaturas de pirólise menores que são gradualmente convertidos em compostos aromáticos a temperaturas (DÍEZ *et al.*, 2004; RODRÍGUEZ *et al.*, 2001) e pressões (MASTRAL *et al.*, 2000) mais altas. A razão disso é que as reações secundárias de aromatização, através de reações do tipo Diels-Alder e as reações de condensação, ocorrem em temperaturas mais altas, convertendo alifáticos em aromáticos, poliaromáticos, hidrogênio e metano (CUNLIFFE; WILLIAMS, 1998). Assim, maiores rendimentos de gás também foram observados para temperaturas mais altas (CAO *et al.*, 2008). O tipo de catalisador também influencia a composição de óleo (DUNG; WONGKASEMJIT; JITKARNKA, 2009), sendo que uma maior acidez superficial promove a formação de aromáticos.

Rodríguez *et al.* (2001) observaram que o teor de aromáticos no óleo aumentou de 34,7% para 57,4%, quando a temperatura de pirólise aumentou de 300 °C para 700 °C, respectivamente. Por outro lado, o teor de óleo alifático diminuiu de 59,2% para 37,0%. Eles também mostraram que 30% do óleo tinha um ponto de ebulição entre 70 e 210 °C que é o intervalo de ponto de ebulição especificado para a gasolina comercial. Além disso, 75% em peso dos óleos pirolíticos tinham um ponto de ebulição abaixo de 370 °C que é o limite superior especificado para quase 95% de produtos destilados em óleos diesel.

Kyari, Cunliffe e Williams (2005) pirolizaram uma mistura de sete diferentes marcas de pneus e analisaram o óleo produzido por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). O óleo de pirólise dos pneus consistiu em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de um único anel, assim como seus derivados alquilados. O óleo continha principalmente benzenos alquilados, nftalenos alquilados, com compostos como: limoneno, etilbenzeno, tolueno, representando a maioria das moléculas. Houve também concentrações significativas de naftaleno e metil, dimetil e trimetil naftalenos. Os compostos de maior massa molar incluíram fenantreno e pireno. Alcanos, incluindo pentadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano, eicosano e outros alcanos de alta massa molar, também foram identificados em alguns alcenos.

Williams, Besler e Taylor (1990) também encontraram mudanças na composição dos óleos, à medida que a temperatura aumentou. Aldeídos e cetonas reduziram a concentração, à medida que a temperatura aumentou de 420 °C a 720 °C. Essa tendência também foi observada na fração percentual de acetato de etila, que foi reduzida sempre que a temperatura aumentava para todas as taxas de aquecimento. A fração de aromáticos aumentou com o aumento da temperatura. Os alcenos e os alcanos mostraram uma diminuição nas concentrações, à medida que a temperatura de pirólise foi aumentada para 720 °C. Essa conclusão foi corroborada por Unapumnu, Lu e Keener (2006) que usaram espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para mostrar que o principal componente do óleo de pirólise era uma combinação dos grupos olefínicos e dos anéis aromáticos, que eram representados pela ligação C-C, a vibração de alongamento C-H e a vibração de flexão de C-H. Eles usaram GC/MS para identificar compostos individuais e descobriram que a maioria dos compostos eram hidrocarbonetos cíclicos ou aromáticos, alguns substituídos com grupos metila em uma série de isômeros. Desses hidrocarbonetos, o

ciclohexeno (~ 5,8%) e o benzeno (~ 26%) foram os compostos mais abundantes no óleo de pirólise. Além disso, uma quantidade máxima para todos os compostos identificados foi encontrada em 500 °C com tendência a diminuir com os aumentos de temperatura. Contudo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), com mais de três anéis aromáticos, não foram detectados nos estudos de Unapumnu, Lu e Keener (2006).

A formação de vários HPAs, a partir da pirólise de resíduos de pneu, ocorre, através da reação de aromatização de Diels-Alders (CUNLIFFE; WILLIAMS, 1998). Em um dos seus trabalhos sobre a pirólise, Cunliffe e Williams (1998) descobriram que a concentração total de HPA, identificada no óleo, aumentou, à medida que a temperatura aumentou de 450 °C a 600 °C. Eles atribuíram essa tendência à ocorrência de dois tipos de reações: desidrogenação e reações de Diels-Alder. A desidrogenação de compostos de alqueno cíclico com seis átomos de carbono pode correr e produzir compostos aromáticos com um único anel e, como resultado de reações associativas subsequentes, leva à formação de HPA, como apresentado na tabela 2.

Tabela 2 - Etapas da reação Diels-Alder de formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) na pirólise pneus

Etapa	Reação
	Desidrogenação de alcanos para alquenos/dienos
1	 1,3 - Butadieno
	Ciclização do dieno
2	 Ciclohexeno
	Aromatização do ciclohexeno
3	 Benzeno
	Formação de HPA
4	 Naftaleno

Fonte: Cunliffe e Williams (1998).

O butadieno, a partir da pirólise dos pneus, também pode combinar com alcenos leves disponíveis, tais como: eteno e propeno, para formar compostos aromáticos simples como: benzeno, tolueno, etilbenzeno e estireno, através de reações de Diels-Alder. Os HPAs de massa molar mais elevada, antraceno e pireno, podem então ser formados por reações adicionais entre compostos aromáticos e olefinas, à medida que a temperatura aumenta. Uma explicação é que, a altas temperaturas, mais radicais livres são gerados a uma taxa maior, produzindo mais reações. Como consequência, mais correntes alifáticas se ligam a estruturas polares aromáticas, e essas correntes podem sofrer reações de ciclização, resultando na produção de hidrocarbonetos aromáticos mais pesados (DUNG; WONGKASEMJIT; JITKARNKA, 2009). Também foram relatados compostos aromáticos mais pesados com temperaturas mais altas, com uma relação inversa entre a quantidade de aromáticos e não aromáticos, com os aromáticos aumentando e os não-aromáticos diminuindo com o aumento da temperatura (LARESGOITI *et al.*, 2004).

No hidrotreatamento de carvões com pneus, Mastral *et al.* (2000) estudaram os líquidos obtidos, usando uma atmosfera de hidrogênio pressurizado em temperaturas de 400 ou 450 °C com diferentes catalisadores. Eles descobriram que uma combinação de molibdênio suportado por negro de fumo era o catalisador de eliminação de heteroátomos de hidrocrackeamento mais ativo, podendo aumentar a quantidade de hidrocarbonetos saturados, reduzindo significativamente as quantidades de aromáticos.

Os compostos nitrogenados no óleo pirolítico foram investigados por Mirmiran, Pakdel e Roy (1992). Eles encontraram muitos compostos nitrogenados, incluindo aminas alifáticas, amidas e nitrilas; derivados de piridina, anilina e os seus derivados de alquila; pirróis; indóis; quinolinas e benzotiazóis. A piridina e os seus derivados de alquila foram identificados como os compostos mais abundantes, entre todos os compostos nitrogenados, presentes no óleo de pirólise de pneu. A presença de compostos nitrogenados foi atribuída à degradação térmica dos acelerantes incorporados em pneus, assim como, a formação de compostos de enxofre nos líquidos de pirólise é devida à degradação térmica de aditivos, como agentes de vulcanização e aceleradores adicionados, durante o processo de fabricação de pneus (PAKDEL; PANTEA; ROY, 2001).

De modo geral, o líquido da pirólise de pneus é uma mistura de compostos orgânicos de C5 – C20, com diferentes proporções de compostos aromáticos e alifáticos. A grande maioria dos óleos produzidos tem

poder calorífico na faixa de 28-46 MJ / kg com teor de enxofre de 0,55% a 3,95%, dependendo da composição do pneu e das condições de pirólise (GONZÁLEZ *et al.*, 2001; MURILLO *et al.*, 2006; RODRÍGUEZ *et al.*, 2001; UCAR *et al.*, 2005). O alto valor energético do óleo de pirólise faz dele um possível substituto dos combustíveis fósseis convencionais. No entanto, o teor de enxofre presente no óleo de pirólise de pneus implica a dessulfurização do óleo, antes da sua utilização como combustível (AL-LAL *et al.*, 2015).

Benallal *et al.* (1995) observaram que compostos de enxofre no óleo de pirólise de pneu, obtido sob condições de vácuo, foram concentrados na fração leve (ponto de ebulição em torno de 160 °C), em contraste com petróleo, onde os compostos de enxofre estão concentrados nas frações pesadas (ponto de ebulição superior a 160 °C). Dessa forma, grande parte dos compostos sulfurados (60-80%), presentes no óleo de pirólise de pneus, podem ser removidos nas primeiras frações da destilação (PAKDEL; PANTEA; ROY, 2001). Assim, a concentração de compostos sulfurados na fração do diesel do óleo de pirólise de pneu (ponto de ebulição acima de 220 °C) é menor do que a concentração de sulfurados no diesel de petróleo.

Como pode ser observado nos estudos anteriores, a composição dos óleos pirolíticos de pneus contém frações valiosas de compostos como: nafta e aromáticos. Além de ser uma boa fonte de combustível, o óleo pirolítico contém uma concentração considerável de hidrocarbonetos (benzeno e limoneno) que podem ser utilizados como matérias-primas na indústria química (STANCIULESCU; IKURA, 2006). Dessa forma, uma série de métodos, para obter produtos químicos e melhorar o óleo pirolítico, têm sido investigados ao longo dos anos.

3.3.1 Aplicação do óleo de pneu

Os líquidos derivados da pirólise de pneus são uma mistura de compostos alifáticos, aromáticos e polares com um ponto de ebulição, variando entre aproximadamente 70 °C e 400 °C. Por essa razão, é difícil encontrar aplicações para os óleos pirolíticos, sem uma etapa de purificação ou separação, anterior à sua comercialização, a não ser a sua combustão direta (MURILLO *et al.*, 2006).

O óleo pirolítico dos pneus pode ser fracionado para verificar a sua similaridade com combustíveis convencionais, como gasolina e diesel, e identificar possíveis aplicações, diferentes de sua combustão direta.

De um modo geral, uma curva de destilação típica de óleo pirolítico de pneu mostra uma mistura de gasolina e diesel com uma ampla gama de pontos

de ebulição que, conseqüentemente, reflete o fato de que o líquido da pirólise de pneu é uma mistura de hidrocarbonetos não refinada. Vários resultados e conclusões sobre o comportamento de destilação de óleo de pirólise de pneus podem ser encontrados na literatura (BENALLAL *et al.*, 1995; PAKDEL; PANTEA; ROY, 2001).

López *et al.* (2010a) definiram o líquido de pirólise de pneu como uma mistura complexa de hidrocarbonetos, cuja composição individual é geralmente baixa, mas que contém hidrocarbonetos interessantes em uma alta proporção como o isopreno, o limoneno e o estireno, o que vai ao encontro do que foi relatado por Conesa *et al.* (2004).

Dessa forma, o óleo da pirólise de pneus pode ser adicionado à matéria-prima da refinaria de petróleo ou ser usado como fonte de produtos químicos refinados, como: o BTX (benzeno, tolueno e xileno) e o limoneno (GONZÁLEZ *et al.*, 2001; WILLIAMS; BESLER, 1995). Esses produtos químicos são utilizados como matérias-primas primárias para produzir plásticos, resinas, surfactantes e compostos farmacêuticos, entre outros. O óleo de pirólise de pneus pode ser processado em uma unidade de hidrocrackeamento de refinaria para reduzir o teor de aromáticos e olefinas (LÓPEZ *et al.*, 2010b).

O limoneno ($C_{10}H_{16}$), um terpeno cíclico que contém duas unidades de isopreno (FERNÁNDEZ; BARRIOCANAL; ALVAREZ, 2012), é um produto de alto valor agregado, presente no líquido de pirólise de pneu. Dependendo do nível de pureza do limoneno, o preço de mercado varia de 1500 a 2500 dólares/tonelada (SONG *et al.*, 2018). O limoneno é comumente utilizado na formulação de solventes industriais, resinas, adesivos, cosméticos, como agente de dispersão para pigmentos, fragrâncias e aromas (CUNLIFFE; WILLIAMS, 1998; PAKDEL *et al.*, 1991). De acordo com vários pesquisadores, a fração da nafta do óleo de pirólise de pneus contém alta porcentagem de limoneno, chegando a 25% (BENALLAL *et al.*, 1995; CUNLIFFE; WILLIAMS, 1998; LARESGOTTI *et al.*, 2004; PAKDEL *et al.*, 1991).

Benallal *et al.* (1995) analisaram a fração da nafta obtida por eles e relataram que essa fração tinha um número de octanas maior do que a nafta de petróleo. No mesmo ano, em outro estudo, Roy *et al.* (1995) relataram que a fração leve do óleo de pirólise de pneu (destilada até 160 °C) foi testada positivamente como um aditivo para gasolina. Eles também testaram com sucesso a fração intermediária (< 204 °C) do líquido de pirólise de pneu como plastificante em borrachas e destacaram a redução do tempo de cura e, conseqüentemente, uma maior velocidade no processo de

vulcanização. A fração pesada (> 350 °C) também foi testada para produção de coque e proposta para utilização em asfaltos.

Portanto, o líquido de pirólise de pneus pode ter uma variedade de aplicações, dada a sua flexibilidade, em termos de armazenamento e transporte, seu alto conteúdo energético e possibilidade de recuperação dos hidrocarbonetos. Por essas razões, o líquido de pirólise de pneus tem recebido há mais de duas décadas maior atenção dos pesquisadores.

4 Conclusões

A pirólise de resíduos de pneus pode ser usada como uma solução alternativa de gerenciamento de resíduos e produção de energia renovável. Métodos tradicionais de reutilização de pneus como recauchutagem, incineração e moagem mostraram sérias limitações de processo e usos. No processo de pirólise de pneus, são obtidos produtos que podem ser utilizados em diversas aplicações. O tratamento termoquímico da pirólise, aplicado aos pneus inservíveis, tem sido amplamente pesquisado. No entanto, em nível nacional, a pirólise de pneus ainda não é uma tecnologia consolidada. Poucas pesquisas relacionadas ao tema foram desenvolvidas no Brasil e não são encontrados estudos aprofundados das características físico-químicas e das aplicações dos produtos oriundos da pirólise de pneus inservíveis. Por essa razão, esta revisão foi embasada majoritariamente por artigos internacionais.

A pirólise de pneus produz três frações distintas que geram produtos de variadas aplicações, devolvendo para a cadeia produtiva os valiosos hidrocarbonetos e, dessa forma, diminuindo a utilização de combustíveis de fontes fósseis, gerando energia elétrica e combustíveis, a partir de resíduos. Após a revisão da literatura, torna-se notório que a pirólise no Brasil precisa ser conhecida e estudada como uma alternativa para o tratamento de pneus inservíveis.

Existem diversas barreiras tecnológicas, econômicas e legais que desencorajam a aceitação dessa tecnologia pelas empresas públicas e privadas. No entanto, frente às questões ambientais e à demanda por energia renovável, a pirólise de pneus tem chamado a atenção dos setores produtivos e gestores públicos, dedicados à geração de energia e produção de matérias-primas, a partir de processos sustentáveis.

Referências

AL-LAL, A. M. *et al.* Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: lube oils, tires and plastics. **Fuel**, v. 150, p. 208-216, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.02.034.

- ANTONIOU, N.; STAVROPOULOS, G.; ZABANIOTOU, A. Activation of end of life tyres pyrolytic *char* for enhancing viability of pyrolysis: critical review, analysis and recommendations for a hybrid dual system. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 1053-1073, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.143.
- ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A. Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 539-558, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.005.
- AYLÓN, E. *et al.* Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 210-214, 2007. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.10.009.
- BARBOOTI, M. M. *et al.* Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 165-170, 2004. DOI: 10.1016/j.jaap.2004.05.001.
- BENALLAL, B. *et al.* Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha. **Fuel**, v. 74, p. 1589-1594, 1995. DOI: 10.1016/0016-2361(95)00165-2.
- BERRUEDO, C. *et al.* Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: analysis of the gases obtained. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74 p. 245-253, 2005. DOI: 10.1016/j.jaap.2004.10.007.
- BETANCUR, M.; MARTÍNEZ, J. D.; MURILLO, R. Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 882-887, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.167.
- BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, p. 3-22, 1999. DOI: 10.1016/S0165-2370(99)00005-4.
- CAO, Q. *et al.* Factors influencing the quality of pyrolytic oil from used tires. **Energy Sources Part A**, v. 30, p. 833-841, 2008. DOI: 10.1080/15567030601082365.
- CHEUNG, K.-Y. *et al.* Operation strategy for multi-stage pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p. 165-182, 2011. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.02.004.
- CONESA, J. A. *et al.* Complete study of the pyrolysis and gasification of scrap tires in a pilot plant reactor. **Environment Science and Technology**, v. 38, p. 3189-3194, 2004. DOI: 10.1021/es034608u.
- CUNLIFFE, 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. DOI: 10.1016/S0165-2370(97)00085-5.
- DAI, X. *et al.* Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. **Energy**, v. 26, p. 385-399, 2001. DOI: 10.1016/S0360-5442(01)00003-2.
- D'AGOSTO, M. A.; SOUZA, C. D. R. Value chain analysis applied to the scrap tire reverse logistics chain: an applied study of co-processing in the cement industry. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 78, p. 15-25, 2013. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.06.007.
- DÍEZ, C. *et al.* Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. **Waste Management**, v. 24, p. 463-469, 2004. DOI: 10.1016/j.wasman.2003.11.006.
- DUNG, N. A.; WONGKASEMJIT, S.; JITKARNKA, S. Effects of pyrolysis temperature and Pt-loaded catalysts on polar-aromatic content in tire-derived oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 300-307, 2009. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.05.038.
- FAULKNER, B. P.; WEINECKE, M. Carbon black production from waste tires. **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 18, p. 215-220, 2001. DOI: 10.1007/bf03403253.
- FERNÁNDEZ, A. M.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203, p. 236-243, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.014.
- GALVAGNO, S. *et al.* Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. **Waste Management**, v. 22, p. 917-923, 2002. DOI: 10.1016/S0956-053X(02)00083-1.
- GARCÍA-CONTRERAS, R. *et al.* Study of a residential boiler under start-transient conditions using a tire pyrolysis liquid (TPL)/diesel fuel blend. **Fuel**, v. 158, p. 744-752, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.06.046.
- GONZÁLEZ, J. M. *et al.* Pyrolysis of automobile tyre waste: influence of operating variables and kinetics study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58, p. 667-683, 2001. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00201-1.
- GUPTA, V. K. *et al.* Potential of activated carbon from

- waste rubber tire for the adsorption of phenolics: effect of pre-treatment conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417 p. 420-430, 2014. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.11.067.
- HELLEUR, R. *et al.* Characterisation and potential applications of pyrolytic *char* from ablative pyrolysis of used tires. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58, p. 813-824, 2001. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00207-2.
- ISLAM, M. R.; HANIU, H.; BEG, M. R. A. Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: product yields, compositions and related properties. **Fuel**, v. 87, 112-122, 2008. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.04.036.
- JANG, J.-W. *et al.* Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 22, p. 1-14, 1998. DOI: 10.1016/S0921-3449(97)00041-4.
- KAMINSKY, W.; MENNERICH, C. Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58 p. 803-811, 2001. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00129-7.
- KARATAS, H.; OLGUN, H.; AKGUN, F. Experimental results of gasification of waste tire with air CO₂, air & steam and steam in a bubbling fluidized bed gasifier. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 166-174, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.08.038.
- 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 Fuel**, v. 19, p. 1165-1173, 2005. DOI: 10.1021/ef049686x.
- LARESGOITI, M. F. *et al.* Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 917-934, 2004. DOI: 10.1016/j.jaap.2003.12.003.
- LARESGOITI, M. F. *et al.* Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 55, p. 43-54, 2000.
- LEUNG, D. Y. C. *et al.* Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. **Fuel Processing Technology**, v. 79, p. 141-155, 2002.
- 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. DOI: 10.1021/ie030115m.
- LÓPEZ, G. *et al.* Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 89, p. 1946-1952, 2010b. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.03.029.
- LÓPEZ, G. *et al.* Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 8990-8997, 2010a. DOI: 10.1021/ie1000604.
- MARTÍNEZ, J. D. *et al.* Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding. **Waste Management**, v. 85, p. 574-584, 2019. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.01.016.
- MARTÍNEZ, J. D. *et al.* Waste tyre pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 179-213, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.038.
- MASTRAL, A. M. *et al.* Characterization of *chars* from coal-tire copyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 2856-2860, 1999. DOI: 10.1021/ie9805032.
- MASTRAL, A. M. *et al.* Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydropyrolysis in a swept fixed bed reactor. **Energy Fuel**, v. 14, p. 739-744, 2000. DOI: 10.1021/ef990183e.
- MIKULOVA, Z. *et al.* Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 1475-1481, 2013. DOI: 10.1007/s10973-012-2340-4.
- MIRMIRAN, S.; PAKDEL, H.; ROY, C. Characterization of used tire vacuum pyrolysis oil. Nitrogenous compounds from the naphtha fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 22, p. 205-215, 1992. DOI: 10.1016/0165-2370(92)85014-C.
- MURILLO, R. *et al.* Production and application of activated carbons made from waste tire. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 7228-7233, 2005. DOI: 10.1021/ie050506w.
- MURILLO, R. *et al.* The application of thermal processes to valorise waste tyre. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 143-147, 2006. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.07.005.
- NISAR, J. *et al.* Pyrolysis of waste tire rubber: Influence of temperature on pyrolysates yield. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, p. 3469-3473, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.05.021.

- OGASAWARA, S.; KURODA, M.; WAKAO, N. Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 2552-2556, 1987. DOI: 10.1021/ie00072a030.
- PAKDEL, H. *et al.* Formation of dl-limonene in used tire vacuum pyrolysis oils. **Environmental Science & Technology**, v. 25, p. 1646-1649, 1991. DOI: 10.1021/es00021a018.
- PAKDEL, H.; PANTEA, D. M.; ROY, C. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 57, p. 91-107, 2001. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00136-4.
- POLICELLA, M. *et al.* Characteristics of syngas from pyrolysis and CO₂-assisted gasification of waste tires. **Applied Energy**, v. 254, 2019. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113678.
- QUEK, A.; BALASUBRAMANIAN, R. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals: a review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 1-16, 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.016.
- RAMARAD, S. *et al.* Waste tire rubber in polymer blends: a review on the evolution, properties and future. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 100-140, 2015. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.004.
- RODRÍGUEZ, I. *et al.* Pyrolysis of scrap tyres. **Fuel Processing Technology**, v. 72, p. 9-22, 2001. DOI: 10.1016/S0378-3820(01)00174-6.
- ROY, C.; CHAALA, A.; DARMSTADT, H. The vacuum pyrolysis of used tires: end-uses for oil and carbon black products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, p. 201-211, 1999. DOI: 10.1016/S0165-2370(99)00017-0.
- ROY, C. *et al.* Physicochemical properties of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires. **Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications**, v. 23, p. 21-30, 1995.
- SAN MIGUEL, G.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J. A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. **Carbon**, v. 41, p. 1009-1016, 2003. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00449-9.
- SCHEIRS, J. **Overview of commercial pyrolysis processes for waste plastics**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 383 p.
- SENNECA, O.; SALATINO, P.; CHIRONE, R. A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres. **Fuel**, v. 78, p. 1575-1581, 1999. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00087-3.
- SINGH, R. K. *et al.* Interaction of three categories of tyre waste during co-pyrolysis: effect on product yield and quality. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 141, 2019. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.05.007.
- SONG, Z. *et al.* Characteristics of limonene formation during microwave pyrolysis of scrap tires and quantitative analysis. **Energy**, v. 142, 2018. DOI: 10.1016/j.energy.2017.10.101.
- SONG, Z. *et al.* Microwave pyrolysis of tire powders: evolution of yields and composition of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 152-159, 2017. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.12.012.
- STANCIULESCU, M.; IKURA, M. Limonene ethers from tire pyrolysis oil: part 1: batch experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 217-225, 2006. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.06.003.
- TENG, H. *et al.* Reprocessing of used tires into activated carbon and other products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 3102-3111, 1995. DOI: 10.1021/ie00048a023.
- TORRETTA, V. *et al.* Treatment and disposal of tyres: two EU approaches: a review. **Waste Management**, v. 45, p. 152-160, 2015. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.04.018.
- UCAR, S. *et al.* Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. **Fuel**, v. 84, p. 1884-1892, 2005. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.04.002.
- UNAPUMNUK, K.; LU, M.; KEENER, T. C. Carbon distribution from the pyrolysis of tire-derived fuels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 8757-8764, 2006. DOI: 10.1021/ie051397o.
- UNDRI, A. *et al.* Microwave pyrolysis of polymeric materials: waste tires treatment and characterization of the value-added products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 149-158, 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.11.011.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Scrap tires: basic information**. 2019. Disponível em: <https://archive.epa.gov/epawaste/conservation/materials/tires/web/html/basic.html>. Acesso em: 18 de mai. 2019.
- VIEIRA, G. E. G. *et al.* Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, p. 105-212, 2014. DOI: 10.31514/rliberato.2014v15n24.p167.

WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. **Fuel**, v. 74, p. 1277-1283, 1995. DOI: 10.1016/0016-2361(95)00083-H.

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. DOI: 10.1016/0016-2361(90)90193-T.

WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review. **Waste Management**, v. 33, p. 1714-1728, 2013. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.003.

YATSUN, A.; KONOVALOV, P. N.; KONOVALOV, N. P. Gaseous products of microwave pyrolysis of scrap tires. **Solid Fuel Chemistry**, v. 42, p. 187-191, 2008. DOI: 10.3103/S0361521908030130.

ZABANIOTOU, A. A.; STAVROPOULOS, G. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, p. 711-722, 2003. DOI: 10.1016/S0165-2370(03)00042-1.

ZHANG, X. *et al.* Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. **Waste Management**, v. 28, p. 2301-2310, 2008. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.10.009.

