INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dimensionamento de um reator de pirólise destinado aos resíduos de couro da indústria de calçado

JOAO FILIPE SANTOS SILVA

novembro de 2018

POLITÉCNICO
DO PORTO

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dimensionamento de um reator de pirólise destinado aos resíduos de couro da indústria de calçado

JOAO FILIPE SANTOS SILVA

Novembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Doutor António Ribeiro Crispim e Doutora Albina Ribeiro pela orientação, apoio, ajuda e paciência disponibilizados.

A todos os docentes do Instituto Superior de Engenharia do Porto que de alguma forma contribuíram para a minha formação académica.

Aos colegas de curso que acompanharam e ajudaram a chegar até esta reta final do percurso académico.

Aos amigos pelas palavras de apoio e conforto.

Por último e não menos importante, aos meus pais porque acreditaram em mim e investiram no meu percurso académico.

Muito obrigado.

RESUMO

A indústria do calçado é caracterizada pela grande variedade de materiais utilizados nos seus produtos, dos quais se destaca o couro, a borracha e os materiais texteis, entre os materiais mais utilizados. No presente trabalho são apresentados, não só os impactes ambientais causados pela deposição de resíduos de couro em aterros, mas também as boas práticas nas gestão de resíduos de calçado na indústria.

A presente dissertação teve como principal objetivo o dimensionamento de uma instalação de pirólise, como alternativa sustentável ao aterro situado no conselho de Felgueiras. Foi realizado o dimensionamento de dois reatores: um reator de leito fixo e um reator “auger”.

As duas instalações tiveram como base de dimensionamento a mesma quantidade de matéria prima diária, 24 toneladas diárias de residuos de couro provenientes da industria do calçado.

Relativamente ao reator de leito fixo, estima-se a produção anual de 1820 toneladas de carbonizado, 1082 toneladas de bio-óleo e 3144 toneladas de fase gasosa. A esta fase gasosa e, eventualmente, o bio-óleo são aproveitados para ser usados como fonte de calor do reator. Este reator deve ter um diâmetro interno de 1,5 metros, altura de 3,0 metros e um volume útil de 5,5 m^3.

No que diz respeito ao reator “auger”, estima-se uma produção anual de 1988 toneladas de carbonizado, 2209 toneladas de bio-óleo e 1849 toneladas de fase gasosa, que é reaproveitada como fonte de calor. Este reator tem 0,5 metros de diâmetro e o seu comprimento é de 2,5 metros.

De acordo com os dimensionamentos realizados, observou-se que ambas tecnologias são autosustentáveis sob o ponto de vista energético, isto é, apenas existe necessidade de fornecimento de energia ao sistema em fase de arranque, sendo que após o início da pirólise não é necessário fornecer energia térmica ao sistema.

Palavras-chave: resíduos de couro, pirólise, reator de leito fixo, reator “auger”

ABSTRACT

The footwear industry is characterized by a big variety of materials used in its products, which leather, rubber and textiles are the most used materials. This Thesis presents not only the environmental impacts caused by the deposition of leather waste in landfills, but also the good practices in the management of footwear waste in industry.

This dissertation had as main objective the dimensioning of a pyrolysis plant, as a sustainable alternative to the landfill located in the Felgueiras council. The design of two reactors was carried out: a fixed bed reactor and an "auger" reactor.

These projects were based on the same amount of daily raw material, 24 tons of leather waste per day from the footwear industry.

About the fixed bed reactor, we estimate the annual production of 1820 tons of carbonized, 1082 tons of bio-oil and 3144 tons of gas phase. This gaseous phase and, eventually, bio-oil can be used as heat source. This reactor must have an internal diameter of 1,5 meters, an height of 3,0 meters and an useful volume of 5,5 m^3.

For the "auger" reactor, is estimated an annual production of 1988 tons of carbonisation, 2209 tons of bio-oil and 1849 tons of gaseous phase and can be used as heat source. Assuming a 0,5 meters diameter screw reactor, its length should be 2,5 meters.

According to the results obtained, both technologies are self-sustainable, which means, there is only need to supply heat power to the system in the start-up phase, after the chemical reaction begins it is not necessary to supply thermal energy to the system.

Keys: leather waste, pyrolysys, fixed bed reactor, “auger” reactor

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO 1
1.1 Enquadramento 1
1.2 Problema proposto 2
1.3 Objetivos da dissertação 2
1.4 Organização da dissertação 3
2. Indústria do calçado 4
2.1 Setor do calçado em Portugal 4
2.2 Principais constituintes e materiais do calçado 5
2.3 Impacte ambiental da indústria do calçado 8
2.4 Gestão de resíduos na índústria calçado 9
3. Fontes de conversão térmica – Estado da Arte 12
3.1 A biomassa e os seus produtos 12
3.2 Tratamentos térmicos 13
3.2.1 Combustão 15
3.2.1.1 Impactes ambientais da combustão 15
3.2.2 Gasificação 16
4. Pirólise 18
4.1 O potencial da pirólise no tratamento de resíduos 18
4.2 O processo de pirólise 19
4.3 Produtos da Pirólise 22
4.4 Tipos de Pirólise 23
4.5 Tipos de Reatores 24
4.5.1 Reator de leito fixo 25
4.5.2 Reator de leito fluidizado 26
4.5.2.1 Leito Fluidizado borbulhante 26
4.5.2.2 Leito Fluidizado circulante 27
4.5.3 Reator ablativo 28
4.5.3.1 Reator de disco rotativo 28
4.5.3.2 Reator Vortex 29
4.5.4 Reator de cone rotativo 29
4.5.5 Reator de vácuo 30
4.5.6 Reator “Pyros” 31

4.5.7 Reator “Auger” 32
4.5.8 Reator de Plasma 33
4.6 Balanços de massa e energia 33
5. Dimensionamento do sistema de pirólise 35
5.1 Caracterização da biomassa 35
5.2 Produção de carbonizado 36
5.2.1 Pressupostos da instalação 36
5.2.2 Balanços de massa e energia 37
5.2.3 Dimensionamento da instalação 39
5.3 Produção de Bio-óleo 40
5.3.1 Pressupostos da instalação 40
5.3.2 Balanços de massa e energia 41
5.3.3 Dimensionamento da instalação 43
5.4 Discussão dos resultados obtidos 44
6. Conclusões e sugestões para trabalho futuro 46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 47
Anexos 49
Anexo A. Apresentação dos cálculos utilizados no processo de pirolise para a obtenção de carvão 49
Anexo A.1 Balanço mássico ao Reator de Leito Fixo 49
Anexo A.1.1 Cálculo auxiliar do PCS do Bio-óleo: 49
Anexo A.2 Balanço energético ao Reator de Leito Fixo 50
Anexo A.3 Dimensionamento do Reator de Leito Fixo 52
Anexo B. Apresentação dos cálculos utilizados no processo de pirolise para a obtenção de bio-óleo 53
Anexo B.1 Critérios de seleção do reator 53
Anexo B.2 Determinação dos rácios dos produtos do reator Auger 54
Anexo B.3 Balanço mássico ao Reator Auger 55
Anexo B.4 Balanço energético ao Reator Auger 55

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 TAXA DE CRESCIMENTO REAL ANUAL DO PIB, 2007-2019 [2] 1
FIGURA 2.1 PARTES CONSTITUINTES DOS SAPATOS E RESPETIVA LEGENDA [4]. 6
FIGURA 2.2 PRINCIPAIS CONSTITUINTES DE UM SAPATO TÍPICO REPRESENTADO EM PERCENTAGEM MÁSSICA [5] 7
FIGURA 2.3 FLUXOGRAMA DE GESTÃO DE RESÍDUOS DE CALÇADO [7] 10
FIGURA 3.1 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA 14
FIGURA 3.2 TRATAMENTOS DE VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS E PRODUTOS FINAIS [13] 14
FIGURA 4.1 CONSTITUIÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (EUROPA) [16] 19
FIGURA 4.2PIRÓLISE DE UMA PARTICULA DE BIOMASSA [11] 20
FIGURA 4.3- ESQUEMA DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE EM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE [11] 21
FIGURA 4.4 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE [12] 27
FIGURA 4.5REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE [12] 28
FIGURA 4.6 REATOR DE DISCO ROTATIVO [12] 29
FIGURA 4.7 REATOR CONE ROTATIVO [12] 30
FIGURA 4.8 REATOR DE VÁCUO [12] 31
FIGURA 4.9 ESQUEMA DE UM REATOR"AUGER" [18] 32
FIGURA 5.1 ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DE PIRÓLISE 37
FIGURA 5.2 ESQUEMA DA INSTALAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO 41
FIGURA 5.3 PRODUTOS PIROLITICOS PRODUZIDO NUM ANO 44

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 EVOLUÇÃO DA INDÚSTRIA PORTUGUESA DO CALÇADO [2]..... 4
TABELA 2.2MATERAIS E POLUENTES [7] 8
TABELA 3.1FONTES DE BIOMASSA [11]. 12
TABELA 3.2DESEMPENHO DOS DIFERENTES GASIFICADORES [11] 17
TABELA 4.1 CARACTERÍSTICAS DOS DIFERENTES TIPOS DE PIRÓLISE [10] 23
TABELA 5.1 ANÁLISE PRÓXIMA E ANÁLISE ÚLTIMA DOS RESÍDUOS DE COURO [19] 36
TABELA 5.2 MASSA DE PRODUTOS RESULTANTES DA PIRÓLISE 38
TABELA 5.3 PODER CALORÍFICO DOS PRODUTOS DE ENTRADA E PRODUTO DE SAÍDA [19] [20] 38
TABELA 5.4 RESULTADOS OBTIDOS NA PIRÓLISE DE CASCA DE ARROZ[21],[22] 42
TABELA 5.5 BALANÇO DE MASSA AO REATOR “AUGER” 42
TABELA B.1AVALIAÇÃO DOS VÁRIOS TIPOS DE REATORES [10] [17] 53

NOMENCLATURA

Lista de siglas

CIETI- Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia industrial

COVs- Compostos Organicos Voláteis

PCI – Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

PIB- Produto Interno bruto

PS- Poliestireno

PU- Poliuretano

PVC- Policloreto de Vinila

UV- Raios Ultra-violeta

UVA- Raios Ultra-violeta A

Lista de símbolos

Δm – variação de massa do sistema
m_s – massa à saída do sistema
m_e – massa á entrada do sistema
Σ – somatório
ΔU_{sis} – variação da energia interna no sistema
c_p – capacidade calorífica
H_c – calor de combustão
H_e – entalpia de entrada
H_f – calor de formação
H_s – entalpia de saída
H_p – entalpia do produto
H_r – entalpia do reagente
Q – calor

ΔH_{298}^{0}- variação da entalpia da reação a 298 K (25 ºC)\

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

O desenvolvimento da indústria do calçado é uma das principais forças motrizes do crescimento económico em Portugal, que contribui de forma positiva para os padrões de qualidade de vida da população portuguesa. No entanto, o crescimento industrial e o aumento do consumo resultaram no aumento significativo da poluição e dos resíduos em todo o mundo. Nos dias de hoje, é aceite a necessidade de um equilíbrio entre o crescimento industrial e a proteção do meio ambiente para o desenvolvimento económico sustentável. A identificação destas considerações ambientais resultaram no conceito de desenvolvimento sustentável, que tem em conta o compromisso entre crescimento económico contínuo, a justiça social e a redução do impacto ambiental [1].

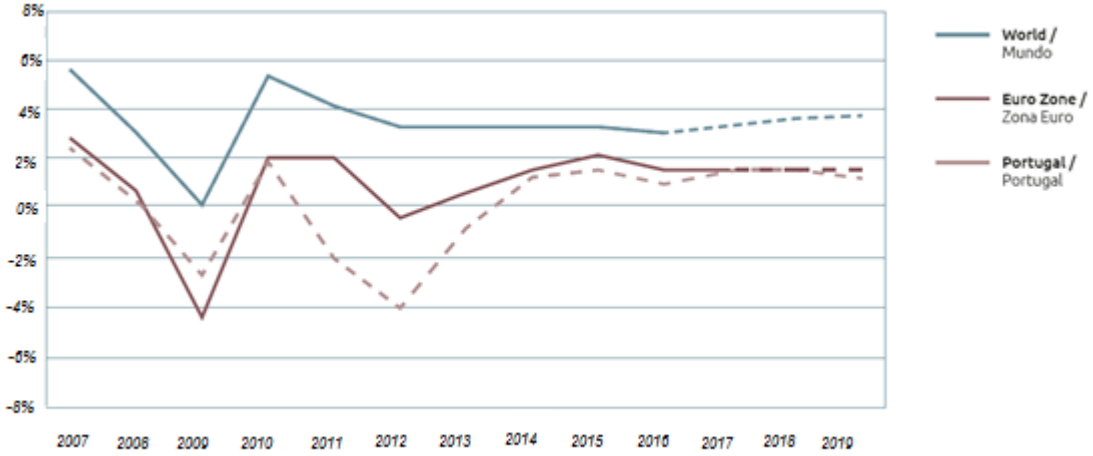

Figura 1.1 Taxa de crescimento real anual do PIB, 2007-2019 [2]

Em 2016, a indústria do calçado em Potugal beneficiou de um crescimento macroeconómico favorável. A figura 1.1 traduz o comportamento do valor do PIB em Portugal, na Europa e no resto do mundo, entre 2007 e 2019. A economia nacional e europeia, para onde predominantemente se dirige o calçado português, tem vindo a crescer, embora, a ritmos inferiores aos do resto do mundo [2].

A vida útil do calçado é curta e progressivamente decrescente, consequência das constantes mudanças do mercado, tendências da moda e decadência da qualidade

dos materiais constituintes, que resulta num aumento significativo da quantidade de resíduos de calçado, que após a sua vida útil são descarregados nos aterros sanitários.

Desta forma, a indústria do calçado torna-se uma preocupação ambiental, não só pela deposição dos resíduos, mas também pelos resíduos gerados durante o processo de produção das matérias-primas e no fabrico do próprio calçado. Apesar de haver uma evidente consciencialização da necessidade e encontrar um destino a dar aos resíduos industriais, continua-se a optar pela deposição em aterros na maioria dos casos. Até há pouco tempo, a única preocupação ambiental prendia-se no processo de produção de calçado focando-se na prevenção da utilização de materiais e produtos químicos perigosos, de emissões para a atmosfera e/ou dominios hídricos e deposição de resíduos sólidos. No entanto, os níveis mais altos de perigosidade estão associados à produção dos materiais constituintes do calçado, tais como o couro. Serve de exemplo a utilização do crómio durante o curtume das peles, substância altamente tóxica e suspeita de ser cancerígena.

Dito isto, a presente dissertação pretende avaliar o processo de pirólise na valorização dos resíduos do calçado à base de couro, como alternativa ao depósito de resíduos de calçado no aterro de Felgueiras.

1.2 Problema proposto

O aterro de Felgueiras recebe diariamente 24 toneladas de resíduos de couro provenientes da indústria do calçado. Face à sua sobrelotação, surge a necessidade de encontrar uma resposta alternativa ao depósito destes resíduos potencialmente perigosos. Existem três processos térmicos possiveis para o tratamento destes resíduos,que são: a combustão, a gasificação e a pirólise. Na presente dissertação, propõe-se o estudo e o dimensionamento de duas instalações de pirólise destinadas à valorização dos resíduos da indústria do calçado, tendo como objetivo final a obtenção de bio-óleo, ou de, um produto carbonizado.

1.3 Objetivos da dissertação

Numa primeira fase, a presente dissertação pretende evidenciar o estado da arte dos resíduos do sector do calçado em Portugal, o seu impacte ambiental e as principais tecnologias utilizadas na valorização dos mesmos. Dos vários processos térmicos disponiveis, será dado maior destaque ao processo de pirólise, por se tratar do principal tema desta dissertação. Dito isto, serão estudados os vários tipos de reatores bem como a influência das variáveis do processo na quantidade e qualidade dos produtos obtidos. Na sua componente prática, o presente trabalho tem como objetivos o estudo e

comparação, sob o ponto de vista tecnológico de dois diferentes tipos de instalações de pirólise.

1.4 Organização da dissertação

A presente dissertação está divida em cinco partes distintas:

- Capítulo 1 – serve de introdução e é constituido pelos subcapítulos de enquadramento, apresentação do problema proposto e definição dos objetivos .
- Capítulo 2 – é abordado o sector do calçado em Portugal, os principais constituintes do calçado, os impactes ambientais associados a este tipo de indústria e por fim, as boas práticas na gestão dos resíduos da industria do calçado;
- Capítulo 3 – é feita uma abordagem teórica às principais fontes de conversão de biomassa e conversão térmica. É feita uma abordagem superficial aos processos de gasificação e combustão.
- Capítulo 4 – serve de introdução ao potencial do processo de pirólise no tratamento de resíduos. De seguida é abordado o processo de pirólise , as tecnologias de pirólise disponiveis, as variaveis do processo e os reatores mais utilizados;
- Capítulo 5 – são escolhidos os reatores para cada uma das instalações de pirólise, são realizados os balanços de massa e, de energia, e por final é realizado o respetivo dimensionamento;
- Capítulo 6 – conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. Indústria do calçado

2.1 Setor do calçado em Portugal

A indústria do calçado começa a ter um peso importante na balança económica portuguesa. De acordo com a tabela 2.1, o número de empresas de calçado em Portugal aumentou para cerca do dobro, de 673 para 1473, entre 1974 e 2016. Em 2016, a indústria do calçado exportou cerca de 1,9 mil milhões de euros, valor que estabeleceu um novo recorde. Entre 2008 e 2016, as exportações de calçado aumentaram em cerca de 56%, reforçando o seu peso no total de exportações portuguesas. Importa salientar o peso do calçado de couro, que representa cerca de três quartos do volume da produção nacional e 90% do valor das exportações portuguesas de calçado. Não obstante, as importações de calçado são predominantemente de materiais têxteis e plásticos [2].

Tabela 2.1 Evolução da indústria portuguesa do calçado *[2]*

	Ano	**1974**	**1984**	**1994**	**2004**	**2008**	**2010**	**2014**	**2016**
Indústria	Nº de Empresas	673	971	1635	1432	1407	1245	1441	1473
	Nº de Empregos	15299	30850	59099	40255	35398	32132	38594	38661
	Produção (milhares de pares)	15000	48000	108866	84897	69101	62012	75429	82057
	Valor Bruto de Produção (Euros)	12330	318891	1620001	1471214	1283475	1283475	1885794	2029008
Comércio externo	Exportações (milhares de pares)	5200	31100	89368	75159	64651	68671	76913	81599
	Exportações (milhares de euros)	3093	164060	1283867	1273252	1290991	1296919	1845568	1923101
	Importações (milhares de pares)	2800	200	15005	33154	50900	65647	53795	56602
	Importações (milhares de euros)	324	738	97087	271126	431662	425270	449137	597705

A indústria de calçado tem impulsionado a taxa de importação de componentes que atingiram, no último ano, um recorde de 60 milhões de euros. Estas importações

são compostas sobretudo por gáspeas, sendo este um produto de baixo valor acrescentado, cuja produção em Portugal tem vindo a perder competitividade. No que toca a produtos de maior foro tecnológico, como solas e saltos, o saldo comercial externo encontra-se próximo do equilíbrio. A Índia e a Indonésia assumem um papel significativo na origem das importações portuguesas de componentes. As exportações de artigos de pele aumentaram cerca de 350% desde 2009 até 2016, mas ainda são substancialmente inferiores às importações, resultando num défice comercial de 154 milhões de euros. Embora Espanha e França sejam os maiores mercados para os artigos de pele portugueses, o crescimento das exportações tem passado em grande medida por novos mercados como a Turquia e Marrocos. No que diz respeito às importações vêm crescentemente da China e de países do antigo leste europeu.O consumo de calçado em Portugal aumentou, em 2016, atingindo os 57 milhões de pares, o valor mais alto dos últimos seis anos. O preço médio do consumo atingiu um novo recorde, acima dos 12 euros. Tal como as importações, o consumo incide predominantemente sobre calçado em matérias têxteis e plástico que representam mais de dois terços do total [2].

Nos últimos anos, a aposta nos mercados internacionais tem sido um dos eixos estratégicos do negócio do calçado. Consequentemente, a indústria do calçado tem reforçado as qualificações dos seus recursos humanos, sendo que nos últimos 20 anos, o peso dos trabalhadores qualificados no total da mão-de-obra passou de 28% para 57%. Contudo,continua-se a verificar escassez de mão-de-obra qualificada na industria do calçado. No mercado internacional de calçado, a Ásia assume um papel preponderante, representando cerca de 87% da produção e 84% das exportações, em volume. A Europa é o principal consumidor do comércio internacional, sendo responsavel por quase metade das importações mundiais. A Europa é também o principal consumidor de componentes para a indústria do calçado, recebendo cerca de 47% das importações mundiais, enquanto a Ásia recebe cerca de 38%. No que diz respeito aos artigos de pele, a Europa lidera as importações com 40%, seguida da Ásia com 32% e da América com 20% [2].

2.2 Principais constituintes e materiais do calçado

A indústria de calçado apresenta uma procura constante de novos materiais para incorporação nos sapatos, que variam de acordo com o tipo e estilo de calçado.

No entanto, o calçado, de grosso modo, é descrito por um subconjunto de peças e acessórios que são geralmente comuns. Dito isto, um sapato pode ser dividido por três partes básicas [3]:

- parte superior, que inclui todas as partes do sapato acima da sola, desde a pala central até às lateriais, que são unidas entre si com o objetivo de se tornarem uma única parte para de seguida ser presa à palmilha e à sola do sapato;
- parte inferior, que se refere a toda a parte que o fundo de um sapato, incluindo a palmilha e a sola do sapato;
- acessórios, que inclui acessórios que são incorporados ao calçado e não pertencem à parte superior ou inferior do calçado, como por exemplo pêlo, materiais reforçados e ilhós [3].

Na figura 2.1 estão representados os sapatos tipicos e os nomes técnicos dos seus principais constituintes [4].

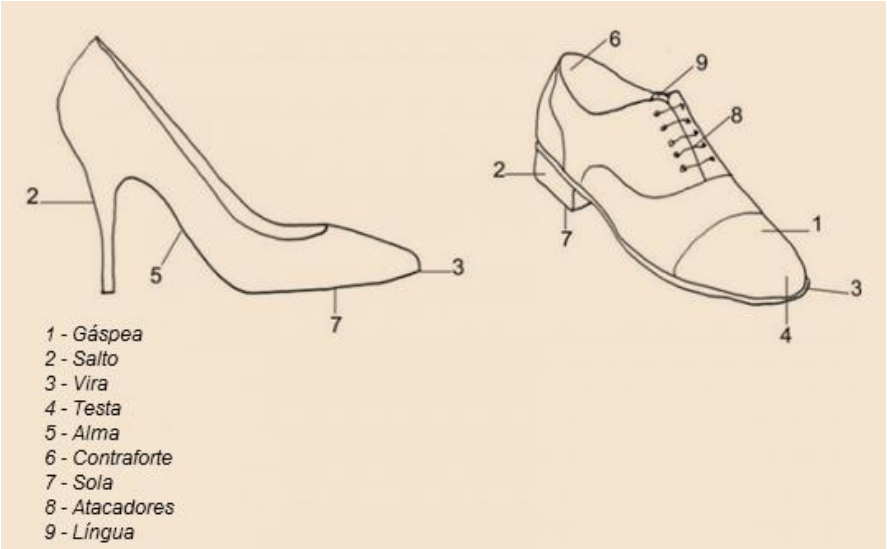

Figura 2.1 Partes constituintes dos sapatos e respetiva legenda [4].

No que concerne aos materiais existentes na constituição do calçado estima-se que podem ser utilizados cerca 40 materiais diferentes. Cada material apresenta caracteristicas fisico-químicas diferentes que influenciam significativamente, não só a vida e o comportamento do calçado, mas também o tratamento de fim de vida do produto. De acordo com a figura 2.2, o couro é o material mais utilizado nos sapatos, representando cerca de 25% da percentagem mássica associada à constituição dos sapatos. De seguida, os materiais mais utilizados são os materiais poliméricos: o poliuretano com 17%, a borracha termoplástica com 16%, o acetato-vinilo de etileno com 14% e por fim o policloreto de vinila com 8 %. Associado às menores percentagens, estão a borracha com 7% e têxteis com 6% [5].

Relativamente à parte superior do sapato, o couro tem sido o material mais utilizado. Cerca de 65 % do couro produzido em todo o mundo é utilizado na indústria do calçado. Tendo em conta o aumento exponencial do consumo de calçado e a falta de resposta por parte da indústria do couro, uma vez que o couro é um material natural de origem animal, foram desenvolvidos novos polímeros capazes de fazerem a mesma função , nomeadamente , o PVC e o PU [6].

No que toca à parte inferior do sapato, o couro tem vindo a ser sustituido principalmente por borrachas resinicas. A borracha e os materiais poliméricos têm sido os sucessores de excelência do couro no que diz respeito às solas dos sapatos.

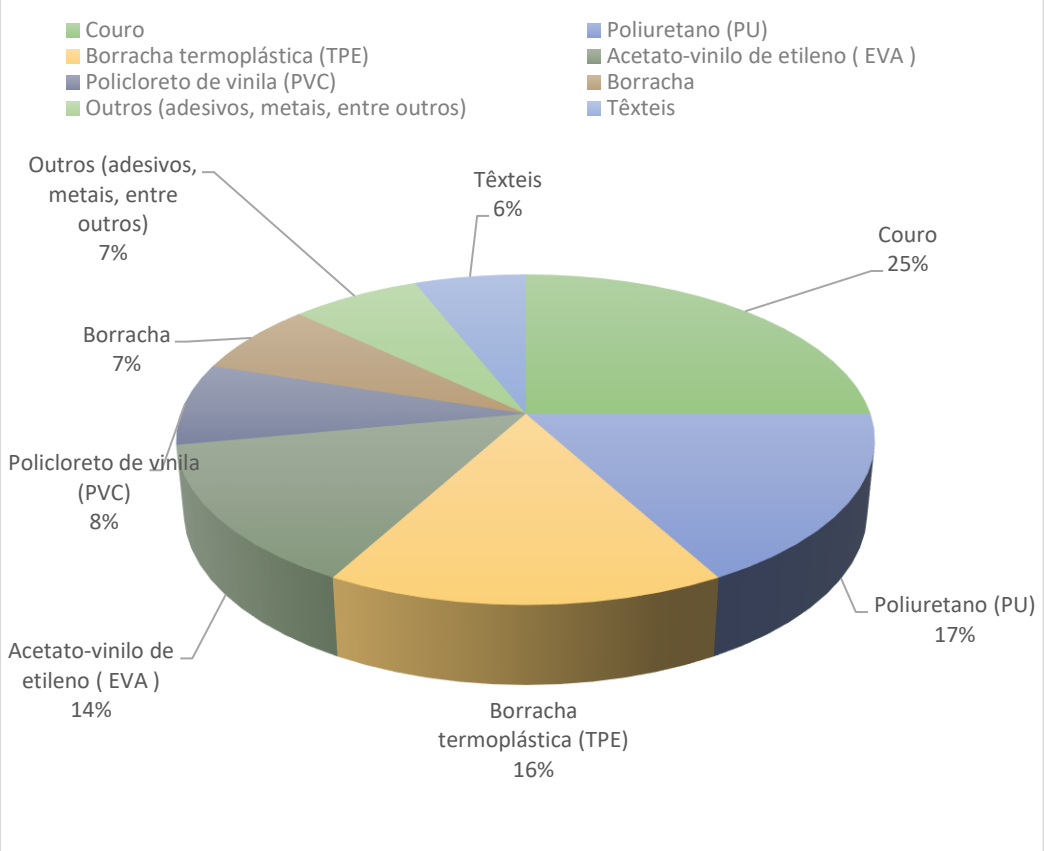

Figura 2.2 Principais constituintes de um sapato típico representado em percentagem mássica [5]

Dos vários materiais disponíveis no mercado, importa salientar que a sua escolha depende das condições a que o sapato é sujeito durante o seu período de vida útil. Importa referir que as características de um calçado desportivo com baixo peso e boa maneabilidade são completamente distintas das características de um calçado formal ou até de um calçado técnico de segurança. Por fim, verifica-se também que a utilização dos diferentes materiais está relacionada com as questões de estética dos modelos dos sapatos.

2.3 Impacto ambiental da indústria do calçado

O aumento do consumo do calçado traduz-se numa preocupação ambiental mundial, na medida em que tem aumentado a quantidade de resíduos em aterros, após o fim de vida do calçado. A maioria dos setores industriais têm sido alvo de legislações ambientais capazes de fornecer soluções de acordo com o desenvolvimento sustentátivel. Estas soluções não passam apenas pelo aumento da eficiência e diminuição de desperdicios em fase de produção, mas também pela busca constante de novas soluções com o objetivo de recuperar e reciclar os produtos em fim de vida. Outro objetivo não menos importante, prende-se na redução de materais perigosos durante os processos de fabrico do calçado. Este tipo de materiais concerne uma ameça para os trabalhadores, para os utilizadores e posteriormente para o meio ambiente, nomeadamente , ar e recursos hídricos.

Na tabela 2.2 são apresentados os principais materiais utilizados na indústria do calçado e os respetivos poluentes [7].

Tabela 2.2Materais e Poluentes [7]

Materiais de calçado	***Poluentes ambientais***
Couro	Crómio(VI) , aldeídos, solventes
Materiais sintéticos	Solventes, COVs
Têxteis	Químicos e biocidas
Borracha	Fumo de borracha
PVC	Plastificantes
PS	Estireno
PU	Isocianatos
Colas	Solventes, COVs, cloro

Dos vários poluentes apresentados, o crómio hexavalente (VI) é o poluente que ganha principal destaque [7].

O crómio trivalente (III) encontra-se sobretudo associado aos materiais de couro, uma vez que é utilizado como agente de curtimenta, podendo ser oxidado através de processos realizados a pH mais elevado ou por efeito da humidade, calor ou luz dando origem ao crómio hexavalente (VI). Este elemento é altamente tóxico e suspeito de ser cancerígeno [8], [9].

No que diz respeito aos efeitos do crómio para a saúde pública, apesar de estar provado que o crómio trivalente não provoca irritação na pele, mesmo quando aplicado

em altas concentrações, o crómio hexavalente causa irritação na pele, quando aplicado em altas concentrações. Não existem estudos quantitativos em seres humanos que indiquem os limites de concentração desta susbtância para provocar este efeito.

São váríos os processos que podem dar origem à formação do crómio hexavalente, dos quais se destacam: a neutralização, o tratamento térmico com recurso a amoníaco, o processo foto-térmico, a produção de graxa de sapato e utilização de colas. Durante o processo de neutralização, o crómio trivalente (III) sofre oxidação transformando-se em crómio (VI), na presença de um forte oxidante ácido. A oxidação também pode ocorrer em reações com pH mais alto com recurso a oxidantes suaves. No que diz respeito aos tratamentos térmicos com recurso à utilização de amoníaco, verifica-se que as amostras de crómio trivalente(III) ao serem tratadas com amoníaco e bicarbonato de sódio e aquecidas à temperatura de 80ºC durante 24 horas, formam particulas de crómio hexavalente (VI). Relativamente aos tratamentos foto-térmicos, considera-se que o envelhecimento térmico ou exposição à luz UV pode induzir a formação de grandes quantidades de crómio hexavalente (VI). Verifica-se também que a produção de graxas de sapato está associada à formação de crómio hexavalente (VI) dos quais se destacam os óleos de peixe sulfatados, óleos de peixe sulfitados, e produtos de engorduramento constituidos por lípidos insaturados simples ou múltiplos, livres ou esterificados. Por último, a formaçao de crómio hexavalente(VI) pode estar associada a colas alcalinas sujeitas a altas temperaturas [9].

A utilização de PVC, na indústria do calçado, também tem sido alvo de preocupação, uma vez que a sua queima a baixas temperaturas, tende a libertar substâncias tóxicas, tanto para o ambiente como para os seres humanos. Por último e não menos importante surgem os solventes e outros compostos orgânicos voláteis (COVs), usados em materiais sintéticos, acabamentos de couro e colas, que contribuem para a destruição da camada de ozono, compromentendo a saúde de todos os seres vivos [7].

2.4 Gestão de resíduos na índústria calçado

A gestão de resíduos de calçado é complexa devido às inúmeras operações produtivas e à ampla variedade de materiais utilizados. Na figura 2.3 é apresentado um fluxograma associado à gestão de resíduos de calçado. De uma forma geral, é preferível reduzir o desperdício durante o processo produção do calçado, do que desenvolver um

ou mais processos específicos com o objetivo de garantir que os resíduos pós-consumo não representam ameaça para o meio ambiente.

Na indústria do calçado, os processos de produção são lentos e complexos, uma vez que variam desde mudanças de produto e/ou material a mudanças de processo ou até mesmo a mudanças nos respetivos procedimentos. A melhoria proativa, na gestão de resíduos de calçado, consiste na melhoria do design e de materiais, ambos com o propósito de diminuir os resíduos na fonte. A optimização do design do calçado consiste num conjunto de estratégias de minimização de resíduos que devem começar desde logo no início do ciclo de vida de um produto, isto é, em fase de projeto usando melhorias de design ecológico. O design ecológico, também chamado de Eco Design, é o conjunto de melhorias que causam impacto positivo na qualidade do meio ambiente, bem como na redução da quantidade de materiais necessários à produção do calçado, reduzindo assim a quantidade de resíduos que precisam de ser tratados no final do ciclo da vida do calçado. Outra melhoria associada ao calçado, prende-se no desenho de calçado, que é projetado com o objetivo de facilitar a sua desmontagem. Esta prática fará com que a reutilização e reciclagem dos componentes e peças constituientes sejam mais fáceis, reduzindo assim a quantidade de materiais para aterro. A optimização dos materiais utilizados envolve a utilização de materiais biodegradáveis que podem substituir os materiais tradicionais, sem comprometer a sua funcionalidade e qualidade, com o objetivo de melhorar apenas as propriedades ambientais de sapatos [7].

Tendo em conta que a eliminação total de resíduos não é possível, há sempre algum desperdício, que é retido na fase de produção. A gestão de resíduos após o ciclo de vida do sapato consiste no conjunto de processos que têm como objetivo diminuir os possíveis riscos para a saúde humana e para o meio ambiente. A reutilização é um processo que recorre a produtos projetados com o objetivo de serem utilizados várias vezes. A reutilização de sapatos é uma boa opção da gestão de resíduos de calçado, embora deva ter em conta não só a condição do sapato no seu final de vida, mas também o sistema de recolha e distribuição, e, por último o propósito do seu uso. No que diz respeito ao processo de reciclagem, este considera um reprocessamento dos produtos em fim de vida, partes ou materiais, que podem ser inseridos no mesmo produto ou em produtos diferentes [7].

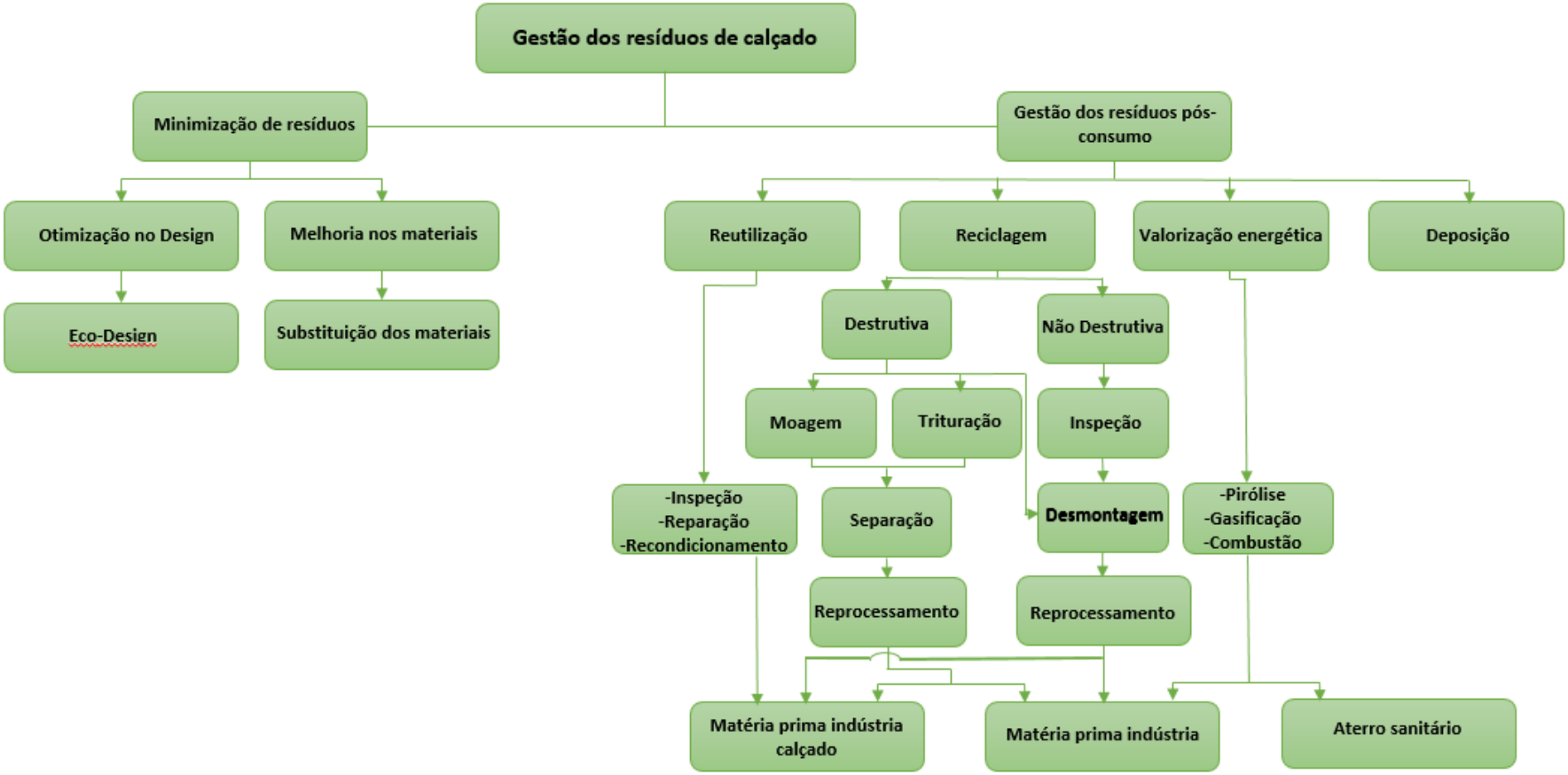

Figura 2.3 Fluxograma de Gestão de resíduos de calçado *[7]*

Os resíduos que se encontram em fim de vida podem ser recuperados e entrar novamente no mercado para venda, através de uma série de processos que podem ser divididos em dois principais métodos: destrutivo e não destrutivo. Os processos destrutivos, tais como como a trituração, podem ser utilizados na transformação de calçado noutros materiais. Os sapatos em fim de vida estão agrupados em instalações de reciclagem, onde são triturados sem separação em tipos de materiais, apenas com o objetivo de produzir materiais usados em aplicações secundárias, como revestimentos. A produção de energia a partir de resíduos é feita através de tecnologias emergentes, tais como a combustão, gasificação e pirólise. No que diz respeito aos resíduos de couro, a tecnologia de gasificação tem sido aplicada na produção de energia térmica com recuperação de crómio [7].

3. Fontes de conversão térmica – Estado da Arte

3.1 A biomassa e os seus produtos

O consumo atual de energia está associado ao consumo de combustíveis fósseis, tais como o petróleo, gás e carvão, cujas reservas são finitas. Tendo em conta o aumento da população mundial, o aumento do consumo de energia per capita e as evidências quanto ao aquecimento global,torna-se necessário repensar em alternativas efetivas a longo prazo, capazes de colmatar a dependência das atuais fontes de energia. A biomassa é vista como um recurso renovável para a produção de energia e está disponível em quantidades abundantes em todo o mundo [10].

A biomassa é formada a partir de seres vivos, tais como plantas e animais. Ao contrário do combustível fóssil, a biomassa não leva milhões de anos para se desenvolver. As plantas usam a luz solar, através da fotossíntese, para metabolizar o dióxido de carbono atmosférico e crescer. Os animais crescem e sobrevivem alimentado-se da biomassa. A conversão desta biomassa é sobretudo utilizada na produção de combustíveis, de energia e produtos químicos. Na tabela 3.1 identificam-se alguns dos principais tipos de biomassa e produtos finais associados. Hoje em dia, destaca-se a utilização do etanol e do biodiesel como combustíveis de transportes, que, além de reduzirem a dependência dos combustiveis fósseis, contribuem para a redução da taxa de emissão de CO_2 por unidade de produção de energia [11].

Tabela 3.1Fontes de biomassa [11].

	Tipos de biomassa	**Produtos finais**
Produtos agrícolas	Milho, cana-de-açúcar, trigo, etc…	Etanol
	Sementes oleaginosas, óleo de soja, sementes de girassol, etc.	Biodiesel
Matéria-prima lenho-celulósica	Palha, cascas, madeira, lenha, raspas, etc.	Etanol, bio-óleo e gás

A biomassa é constituída por uma grande diversidade de materiais, desde árvores, a pequenos insetos, a resíduos animais, e produtos derivados dos mesmos, como, por exemplo, o couro. Os produtos resultantes da biomassa são maioritariamente utilizados nos quatro seguintes tipos de indústria:

- indústrias químicas para a produção de metanol, fertilizantes, fibras sintéticas, e outros produtos químicos.
- indústrias de energia para a produção de energia térmica e elétrica;
- indústrias de transporte para produção de combustível.
- indústrias ambientais para auxílio da retenção de dióxido de carbono e outros poluentes [12].

3.2 Tratamentos térmicos

A biomassa, geralmente, apresenta-se no estado sólido e pode apresentar diferentes formas e propriedades físico-químicas. Para que a biomassa possa ser armazenada e utilizada na sua forma final, gerlamente sob a forma líquida, é necessário recorrer a processos de convervão, que podem ser dividos em : processos químicos e biológicos e processos térmicos [12].

Nos processos de conversão biológica, as moléculas de biomassa são divididas em moléculas mais pequenas, com recurso à utilização de bactérias ou enzimas. Apesar de se tratar de um processo lento, este é um processo que requer menos energia do que os processos termoquímicos. As principais formas de conversão biológica são as fermentações aeróbias e anaeróbias [12].

Os processos termoquímicos estão dividos em: combustão, gasificação e pirólise, sendo cada um deles distinguido pela ausência ou presença de oxigénio no sistema e respetiva quantidade. Desta forma é possivel distinguir os três processos da seguinte forma:

- combustão – a quantidade de oxigénio a usar é superior à estequimetricamente necessária;
- gasificação - é realizada na presença de oxigénio ou outro agente oxidante, mas com quantidades inferiores às estquimetricamente necessárias;
- pirólise - realizada na ausência de agentes oxidantes.

Figura 3.1 Processos de conversão termoquímica

A figura 3.2 evidencia a utilidade destes processos no tratamento de resíduos. A gasificação é um processo termoquímico que converte materiais, que são ricos em carbono, em combustíveis gasosos úteis. Comparativamente, a combustão também converte materiais ricos em carbono em gases de escape, mas com algumas diferenças. Enquanto que o processo de gasificação armazena energia em ligações químicas , o processo de combustão liberta energia para o exterior. Ambos visam não só a conversão de energia, mas também a produção de uma matéria-prima química. A combustão tem como objetivo a produção de calor e energia. A pirólise realiza-se na ausência de oxigénio e foi o primeiro método utilizado na produção de carvão vegetal e do primeiro querosene de combustível líquido limpo para transporte [11].

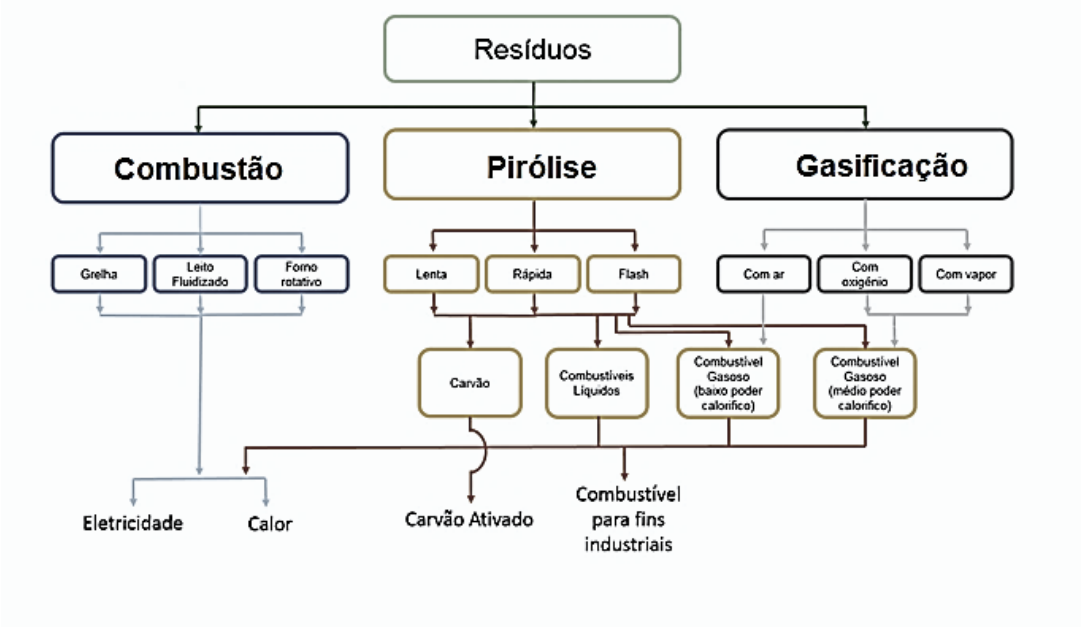

Figura 3.2 Tratamentos de valorização energética de resíduos e produtos finais [13]

3.2.1 Combustão

A combustão é um processo de conversão termoquímica que consiste na oxidação de um combustível orgânico, normalmente usando ar, produzindo gases quentes que, com recurso à utilização de uma caldeira ou de outro equipamento, permitem produzir e armazenar energia térmica. Para que este fenómeno ocorra é necessária uma temperatura elevada, que pode exceder os 1650ºC. É benéfico ao processo que a reação ocorra com excesso de ar, isto é, que a quantidade de ar seja superior à estequiométrica [11].

O teor de humidade no combustível usado na reação é um parâmetro de elevada importância, uma vez que deve ter valores baixos sendo por vezes, importante optar por um processo de secagem prévio. A nível químico, a combustão é uma reação exotérmica entre o oxigênio e a biomassa. Neste processo a biomassa é convertida em dois compostos estáveis, nomeadamente, H_2O e CO_2. O calor e a eletricidade são as duas principais formas de energia produzida a partir da biomassa. Contudo, esta biomassa também pode ser utilizada para a produção de energia de aquecimento, especialmente nas áreas rurais. Fornos de queima de “pellets” e lareiras a lenha são outro bom exemplo de uma fonte direta de calor em muitos países de clima frio. A eletricidade consumida nas fábricas modernas, também pode ser gerada a partir da combustão de biomassa. A prática mais comum envolve a geração de vapor pela queima de biomassa numa caldeira e a geração de eletricidade através de uma turbina a vapor [11].

3.2.1.1 Impactes ambientais da combustão

A combustão é um processo que envolve a utilização de um equipamento gerador de vapor ou um equipamento semelhante, com o objetivo de produzir energia. Este é um processo que gera elevadas preocupações ambientes. As principais preocupações prendem-se na redução das descargas de águas residuais provenientes das caldeiras e nos tratamentos a realizar para que estas não tenham qualquer contaminante associado.

No que diz respeito à localização das instalações de combustão, as duas questões mais críticas a ter em conta são: a avaliação do potencial de abastecimento

de água e a qualidade da mesma. Neste tipo de instalações é importante a utilização de sistemas de tratamento de água com o objetivo de incrementar o seu grau de pureza, a serem utilizados quer para a água de alimentação à caldeira, quer para o tratamento dos condensados.

No que diz respeito aos resíduos sólidos originados no processo de combustão, são essencialmente constituídos por cinzas que muitas das vezes podem ser vendidos como fertilizantes agrícolas ou aditivos para indústria siderúrgica.

Por último e não menos importante, é de referir que as emissões gasosas são outra preocupação associada a este processo, uma vez que quando não controladas e não monitorizadas rigorosamente podem resultar na baixa qualidade do ar respirados na envolvente das fábricas. Estes tipos de problemas ambientais estão associados a doenças respiratórias e doenças humanas. Odores, poeiras e ruído são outros problemas ambientais associados a este tipo de instalações [13].

3.2.2 Gasificação

A gasificação é um processo termoquímico com elevado potencial e elevada eficiência na conversão de biomassa, que prima pela versatilidade no que diz respeito ao tipo de biomassa tratada. Num processo típico de gasificação, a biomassa depois de seca, sofre degradação térmica. Os produtos da degradação térmica reagem entre si e também com o agente de gasificação para formar os produtos finais da gasificação, essencialmente combustíveis gasosos. Na maioria dos gasificadores, a energia térmica requerida pelo processo é proveniente de algumas reações exotérmicas de combustão, que ocorrem dentro do reator. Este é um processo que ocorre com defeito de ar. A gasificação dá-se através da oxidação do carbono a temperaturas elevadas, utilizando um oxidante, como por exemplo, o oxigénio ou o vapor de água. A composição e as propriedades do gás produzido neste processo, dependem do tipo de biomassa, do tipo de gasificador, das condições de operação do processo, e da tecnologia de gasificação. A título comparativo, a gasificação que utiliza ar como agente de oxidação forma um gás de síntese com um poder calorífico superior (PCS) na ordem dos 4 a 7 MJ / m^3, enquanto que recorrendo à utilização de um oxidante como o oxigênio puro ou vapor de água o gás produzido tem um PCS entre os 10 e os 18 MJ / m^3 . A biomassa utilizada neste tipo de processo é de espetro alargado, como por exemplo a madeira, resíduos florestais agrícolas, algas, palha, bagaço, etc [11] .

Para o tratamento da biomassa, existem vários tipos de gasificadores, como por exemplo leito fixo, leito fluidizado borbulhante ou circulante e fluxo arrastado. Existem

três tipos de gasificadores de leito fixo: contra-corrente (“updraft”) ,cocorrente (“downdraft”) e correntes cruzadas (“crossdraft”). À escala industrial, estes gasificadores não são os mais eficientes na conversão da biomassa. Por outro lado, os gasificadores de leito fixo têm menores taxas de transferência de calor e geram maiores quantidades de alcatrão e “char”. No entanto, a operação, o design e o dimensionamento dos gasificadores de leito fixo são mais simples e são preferencialmente usados em escala não industrial. O gasificador de leito fluidizado e o gasificador de fluxo arrastado permitem elevadas taxas de transferência de calor entre o gás e a biomassa sólida, dando origem a reações com elevadas taxas de conversão. Na tabela 3.2 estão apresentadas as características de desempenho destes gasificadores. O grau de pureza do gás produzido que se pretende obter depende da sua utilização final. O gás utilizado em reacções de síntese catalítica ou em células de combustível, por exemplo, exige elevado grau de pureza . As principais impurezas no gás produzido são partículas de cinzas, alcatrão, compostos de enxofre (por exemplo H_2S, COS), cloreto de hidrogénio, alcalinos e amônia. A formação de alcatrão é um dos principais problemas do processo de gasificação, pois dada a condensação de alcatrão a temperaturas mais baixas causa o entupimento ou bloqueio de tubagens, filtros, etc. A formação de alcatrão também diminui o rendimento da obtenção de gás. A remoção de alcatrão tem sido o objetivo de muitas pesquisas levando ao desenvolvimento de medidas primárias e secundárias para redução de alcatrão. Apesar deste problema ser passivel de ser solucionado nos gasificadores de leito fixo, este é um pormenor que não é relevante para os outros tipos de gasificadores [11].

Tabela 3.2 Desempenho dos diferentes gasificadores [11]

Tecnologia de gasificação	**Temperatura da reação**	**Eficiência do gás**	**% conversão de carbonizado**
Gasificador leito fluidizado	800-900	<70	<70
Gasificador leito luidizado circulante	750-850	50-70	70-95
Gasificador de leito fixo "downcraft"	900-1050	30-60	<85
Gasificador de leito fixo "updraft"	950-1150	20-60	40-85

4. Pirólise

O presente capítulo visa fazer uma revisão bibliográfica sobre o processo de pirólise.

No primeiro subcapítulo é abordado o potencial deste processo no tratamento de resíduos, sendo que nos capítulos seguintes será abordado o processo de pirólise sobre o ponto de vista da reação, os vários tipos de pirólise, as variáveis do processo e a sua influência na obtenção dos produtos finais, e, no final é feita uma abordagem aos principais tipos de reatores utilizados hoje em dia.

4.1 O potencial da pirólise no tratamento de resíduos

A crescente produção e deposição de resíduos em ambientes urbanos têm cimentado uma preocupação geral à volta do meio ambiente. Esta preocupação estimula a procura de métodos alternativos que visam acompanhar a evolução dos processos de urbanização, pondo em prática soluções adequadas às necessidades da sociedade atual [14].

O processo da pirólise surgiu no século XIX, por volta de 1897, por iniciativa de Max Plank que demonstrou haver uma ligação entre a segunda lei da Termodinâmica e o conceito de Irreversibilidade . No início do século XX, meados de 1909, o cientista C. Caratheodory, fez uma revisão dos estudos de Max Planck e reestruturou a termodinâmica estabelecendo um importante conceito, a parede adiabática, que trata da transferência de calor através de camadas isolantes. Estas noções teóricas permitiram a construção de instalações térmicas mais eficientes, incluindo as referentes ao processo de pirólise. Entretanto, as primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos foram desenvolvidas por F. Winkler no ano de 1926, na Alemanha. Uma das primeiras experiências foi a a utilização de pneus como matéria prima a ser alimentada aos sistemas de pirólise, obtendo-se como produtos finais uma fase gasosa, um óleo e uma fase sólida. Mais tarde foram introduzidos novos resíduos, como curtumes e plásticos. W. S. Sanner desenvolveu em 1970 um processo de pirólise para tratamento de resíduos sólidos municipais. Nestes estudos foram testados três tipos resíduos: lixo doméstico selecionado e moído, resíduos formados na produção de plásticos, e, por último, lixo industrial selecionado e moído. Os resultados desta pesquisa demonstraram que uma tonelada de lixo pode ser convertida em diversos subprodutos:

- 10,88 kg de sulfato de amônio
- 131 kg de “char”
- 12,3 L de alcatrão
- 9,46 L de óleo combustível
- 435 L de álcoois
- 331 Nm^3 de gases combustíveis [14].

Estima-se que cada habitante da Europa produz cerca de 450 kg de resíduos por ano e que a indústria de curtumes produz cerca de 6,8 milhões de toneladas de couro e peles em todo o mundo durante um ano [15].

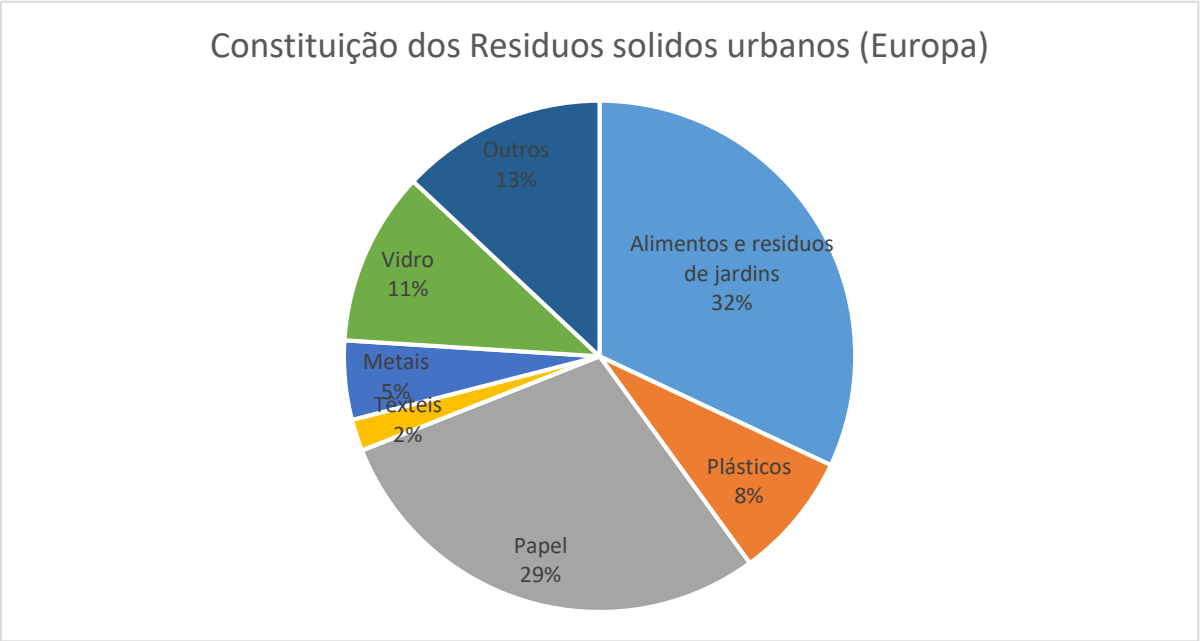

Figura 4.1 Constituição dos resíduos sólidos urbanos (Europa) [16]

4.2 O processo de pirólise

No processo de pirólise a matéria prima é aquecida na ausência de oxigénio, conforme mostra a figura 4.2. Os produtos da pirólise são o carbonizado e os voláteis. Esses vapores originam um líquido (bio-óleo) e também gases não condensáveis como o dióxido de carbono, metano e hidrogénio, entre outros.

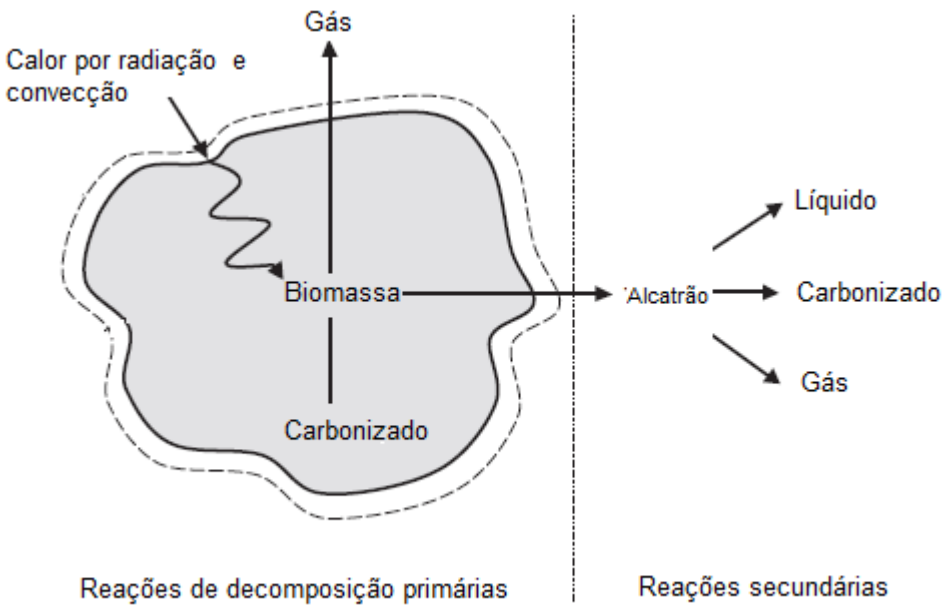

Figura 4.2 Pirólise de uma particula de biomassa [11]

Este processo tem-se tornado mais atrativo no tratamento de resíduos urbanos e industriais pelo produto líquido obtido (bio-óleo), que é fácil de transportar, armazenar, e tem um variado conjunto de aplicações. Contudo, as barreiras económicas associadas aos elevados tempos de retorno do investimento, demonstram que este é um processo que ainda se encontra numa fase de desenvolvimento inicial [11].

O processo de pirólise traduz-se pela seguinte equação genérica:

$$C_nH_mO_p(Biomassa) \rightarrow \sum_{líquido} C_xH_yO_z + \sum_{gás} C_aH_bO_c + H_2O + C\ (carbonizado)$$

A figura 4.3 representa um processo típico de pirólise. No esquema representado, a biomassa é alimentada ao reator que contem sólidos quentes, como por exemplo areia fluidizada, que aquecem a biomassa até à temperatura de pirólise. A temperatura da reação depende dos produtos pretendidos no final da reação. Os voláteis libertados durante a reação saem do reator , enquanto que o carbonizado no estado sólido permanece no leito e outra parte sai na corrente gasosa. Esta corrente gasosa é separada do carbonizado num ciclone e arrefecida a jusante do reactor. Parte dos voláteis condensam como bio-óleo e os gases não condensáveis deixam o condensador. Parte destes gases, não só retornam ao reator para serem usados como meio fluidizante, mas também podem ser alimentados a um queimador para aquecer o reator. O produto sólido é recolhido à saída do ciclone, pode ser comercializado ou então

queimado numa câmara separada para produzir calor necessário ao processo de pirólise [11] .

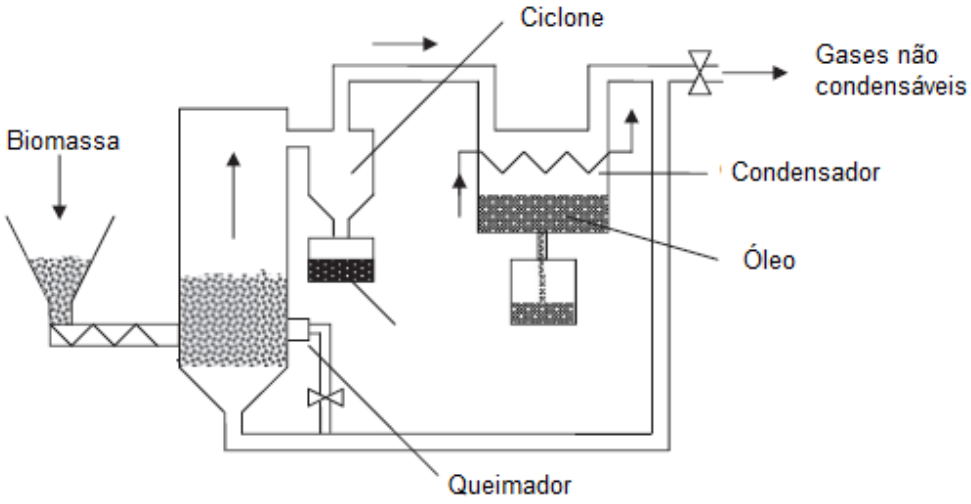

Figura 4.3- Esquema de um processo de pirólise em leito fluidizado borbulhante [11]

Contrariamente ao processo de combustão e gasificação, o processo de pirolise é endotérmico, pelo que é necessário o fornecimento externo de calor ao sistema para que a reação aconteça [14].

Os produtos resultantes do processo de pirólise e a eficiência da reação estão directamente relacionados com as condições do processo. Os parâmetros com maior influência são :

- rampa de aquecimento: este parâmetro do processo está diretamente relacionado com a produção de voláteis no processo, isto é, rampas de aquecimento mais altas favorecem a produção de mais voláteis e mais produtos líquidos, enquanto que rampas de aquecimento mais baixas favorecem a produção de um produto carbonizado;
- temperatura - a produção relativa de gases, líquidos e sólidos varia de acordo com a temperatura atingida no reactor . Estudos demonstram que o aumento da temperatura da pirólise aumenta a produção total de gases (produtos não condensáveis) e diminui a quantidade das fracções líquidas e sólida, dificilmente variando as características dos produtos. Quando o principal objetivo é a produção de carvão e combustíveis líquidos a temperatura de pirólise deverá ser menor que 500ºC de modo a maximizar-se o rendimento energético de ambos;

- Tempo de residência - o tempo de residência dos voláteis na pirólise é importante, visto que a sua remoção de forma gradual favorece a ocorrência de reações secundárias entre os voláteis e o carbonizado, favorecendo a formação de um produto carbonizado;
- Natureza e tamanho dos materiais a degradar - quanto menor o tamanho das partículas da biomassa, mais fácil será a transferência de calor e portanto mais rápido é o processo. O material é, em geral, triturado e seco antes de entrar no reactor. O conteúdo em humidade é também um factor muito importante, pois quanto menor for esse valor menor será o tempo necessário para atingir as temperaturas necessárias [11].

4.3 Produtos da Pirólise

Conforme anteriormente já referido, os produtos obtidos no processo da pirólise podem ser dividos em:

- sólidos (carbonizado);
- líquido, estando presentes o alcatrão, hidrocarbonetos, e água;
- gás, tais como CO_2, CO, H_2 H_2O, C_2H_2, C_2H_4.

A fase sólida (carbonizado) é composta maioritariamente por C, H, O e por cinzas. Este produto tem o nome de “bio-char” na língua inglesa e estima-se que a composição em carbono ronde os 85%. Uma das vantagens do uso do carbonizado é que, contrariamente aos combustíveis fósseis, a biomassa contém pouca cinza orgânica. O poder calorífico inferior (PCI) dos carbonizados ronda os 32 MJ/kg. O “biochar” tem especial interesse na redução de gases de efeito estufa, uma vez que a sua produção aumenta a quantidade de carbono retido no solo de forma estável. O carbono existente nos resíduos agrícolas e florestais, quando estes são deixados no solo, é libertado para a atmosfera ao longo do tempo, na forma de CO_2 ou CH_4. Por outro lado, se a biomassa for convertida em “biochar”, até 50% do carbono contido na biomassa pode permanecer no solo como um resíduo estável. O “bio-char” tem vários aspetos positivos, dos quais se destaca o aumento da produtividade dos solos, melhoria na retenção e absorção da água por parte dos solos e a redução do uso de fertilizantes [16].

A fase líquida, bio-óleo, é uma mistura de hidrocarbonetos contendo um elevado teor de oxigénio e água até 20%. O bio-óleo é uma microemulsão, com composições diferentes de acordo com a sua fase. A fase contínua é uma solução aquosa dos produtos resultantes da decomposição da celulose e hemicelulose e pequenas moléculas provenientes da decomposição da lenhina, A fase descontínua é composta por macromolélucas da pirólise da lenhina. O bio-óleo possui um PCI a rondar os 20 MJ/kg. O bio-óleo é renovável e mais limpo do que o óleo mineral, sendo este último um combustível fóssil extraído do petróleo. O bio óleo, em muitas aplicações pode substituir óleos derivados do petróleo ("green alternative"). O bio-óleo pode ser alimentado a caldeiras e fornos como substituto dos óleos convencionais. Esta é uma mudança rápida e que não exige substituição completa do sistema de queima. O bio-óleo é um hidrocarboneto semelhante ao petróleo que pode ser utilizado para a obtenção de: resinas, aromas alimentares, químicos agrícolas, fertilizantes, entre outros [16].

A fase gasosa não condensável é constituída por um conjunto de gases, principalmente hidrogénio, dióxido de carbono, e metano. Este gás muitas vezes é recuperado e reencaminhado para ser usado como fonte de energia. O biogás pode ser um combustível alternativo aos atuais combustíveis gasolina e gasóleo, exigindo-se apenas alterações nos queimadores por forma a poderem queimar este gás de forma eficaz [16].

4.4 Tipos de Pirólise

De acordo com as diferentes condições de operação do processo de pirólise, esta pode ser classificada em: pirólise lenta, rápida e "flash". Estes diferentes tipos de pirólise diferem na temperatura, rampa de aquecimento, tempo de residência, tamanho das partícula de biomassa, entre outros. No entanto, a distribuição relativa de produtos é dependente das condições do processo e do tipo pirólise, de acordo com a tabela 4.1.

Tabela 4.1 Características dos diferentes tipos de Pirólise *[10]*

Tipo de Pirólise	**Tempo de residência (s)**	**Rampa de aquecimento (ºC/s)**	**Tamanho da partícula (mm)**	**Temperatura (ºC)**	**% de produtos**		
					Bio-óleo	**Carvão**	**Gás**
Lenta	450-550	0,1 a 1	5 a 50	500	30	35	35
Rápida	0,5 a 10	10 a 200	<1	400-800	50	20	30
Flash	<0,5	>1000	<0,2	>600	75	12	13

A pirólise lenta é utilizada na obtenção de um produto carbonizado, em que o material é aquecido, aproximadamente, até 500ºC, durante um período de tempo variável entre 5 a 30 minutos, dependendo do material a ser utilizado. A pirólise lenta tem sido usada para melhorar a produção de carbonizado a baixas temperaturas e baixas rampas de aquecimento [10],[33].

A pirólise rápida é sobretudo utilizada na produção de bio-óleo. No processo de pirólise rápida, a biomassa é rapidamente aquecida a uma alta temperatura variável entre os 400 e 800ºC, na ausência de oxigênio. Normalmente, a pirólise rápida produz entre 50 e 75% de produtos líquidos, com 15% a 25% de sólidos (carbonizado), e por último 10% a 20% de biogás, dependendo da matéria-prima usada. A produção de líquidos é feita a partir de biomassa a temperaturas entre os 400 e os 500ºC, alta rampa de aquecimento e curto tempo de residência. A tecnologia de pirólise rápida está associada a altas taxas de transferência de calor e aquecimento, tempo de residência de vapor muito curto, arrefecimento rápido dos vapores produzidos. A tecnologia de pirólise rápida tem custos de investimento relativamente baixos e elevada eficiência energética quando comparada com outros processos, especialmente em pequena escala [11],[33].

A pirólise “flash” é um processo promissor para a produção de bio-óleo combustível a partir de biomassa que pode atingir até 75% em rendimento de bio-óleo. Este processo é caracterizado pela rápida desvolatilização em atmosfera inerte, elevada taxa de aquecimento e altas temperaturas de reação entre 450°C e 1000°C, e tempo de residência muito curto (menos de 1 segundo). Importa salientar que esta tecnologia carece de limitações tecnológicas, destacando-se a instabilidade térmica para manter a rampa de aquecimento e a existência de sólidos no óleo. Tendo em conta as temperaturas praticadas no processo e o tempo de residência, verificam-se dificuldades no controlo da temperatura do processo para temperaturas extremas. A corrosividade no bio-óleo é outro problema, dando origem a um bio-óleo com sólidos indesejados [11].

4.5 Tipos de Reatores

Os reatores de pirólise têm sido alvo de pesquisas e investigações, inovação e desenvolvimento com o objetivo de avaliar e melhorar as características do processo, nomeadamente as taxas de aquecimento, temperaturas de processo e tempos de residência. A título de curiosidade, nos primeiros dimensionamentos dos reatores

assumiu-se que, para tamanhos pequenos de partículas de biomassa (menor que 1 mm) e tempos de residência curtos, era possível atingir elevados rendimentos na obtenção de bio-óleo. Contudo, investigações posteriores conduziram a resultados diferentes. O tamanho da partícula e o tempo de residência do vapor têm pouco efeito no rendimento do bio-óleo, pois esses parâmetros apenas afetam a sua composição. Com o desenvolvimento da tecnologia de pirólise, os projetos de reatores têm sido explorados com vista a otimizar o desempenho da pirólise e produzir bio-óleo de melhor qualidade. No entanto, cada tipo de reator possui características específicas, vantagens e limitações. Os vários reatores disponíveis atualmente são:

- reator de leito fixo;
- reator de leito fluidizado;
- reator de leito arrastado;
- reator ablativo;
- reator rotativo;
- reator de vácuo;
- reator “pyros”;
- reator “auger”;
- reator de micro-ondas;
- reator solar;
- Reator de plasma [10].

Nos subcapítulos seguintes serão apresentados cada um destes reatores, as suas vantagens e limitações tecnológicas.

4.5.1 Reator de leito fixo

O reator de leito fixo consiste num reator com sistema de aquecimento, arrefecimento e limpeza do gás. Trata-se duma tecnologia simples, fiável e com bons resultados para biomassa com dimensões de partículas relativamente uniformes. Geralmente neste tipo de reator, os sólidos movem-se para baixo e trocam calor com um fluxo de gás em movimento ascendente. Normalmente, um reator de leito fixo pode ser construído em tijolos, aço ou em betão, complementado por um sistema de alimentação de combustível, um sistema de remoção de cinzas e uma saída de gás. Os

reatores de leito fixo têm como objetivo a obtenção de um produto carbonizado, daí o processo requerer elevado tempo de residência, baixa velocidade do gás e baixa carga de cinzas. Estes tipos de reatores têm sido utilizados sobretudo em pequena escala na produção de calor e energia elétrica. O sistema de refrigeração e limpeza de gás consiste num sistema de filtração através de ciclone, lavadores e filtros secos. O principal problema dos reatores de leito fixo é a remoção de alcatrão; no entanto, progressos recentes na conversão térmica e catalítica de alcatrão deram opções viáveis para remoção de alcatrão. Estima-se que este reator consiga produções de bio-óleo na ordem dos 30 a 50%. As principais vantagens deste reator estão na sua simplicidade, eficácia e fraca dependência do tamanho das particulas. As limitações deste reator prendem-se no longo tempo de residência e na dificuldade de remoção do carvão [10].

4.5.2 Reator de leito fluidizado

O reator de leito fluidizado geralmente opera em regime contínuo e consiste numa mistura fluido-sólido em que o fenómeno de transferência de calor é feito através do contacto entre o fluído e uma substância particulada. Os reatores de leito fluidizado são sobretudo utilizados na pirólise rápida, pois possibilitam uma rápida e eficaz transferência de calor, bom controlo da cinética da reação de pirólise e elevada área de transferência de calor entre o fluido e as partículas. As vantagens deste tipo de reator prendem-se na sua simplicidade e fácil operação. Este reator permite a obtenção de bio-óleo até 75% [10].

4.5.2.1 Leito Fluidizado borbulhante

A figura 4.4 mostra um reator de leito fluidizado borbulhante. A biomassa é triturada e é alimentada num leito borbulhante com areia quente. Este tipo de reator tem boas propriedades no que diz respeito à transferência de calor. O tempo de residência dos sólidos é consideravelmente maior que o tempo de residência do gás no reator. A energia térmica necessária para a pirólise pode ser fornecida queimando uma parte do produto gasoso formado durante a pirólise, ou utilizando o produto carbonizado numa câmara de combustão e transferindo esse calor para as partículas (areia) do leito. As partículas de carbonizado são separadas do gás através dos ciclones. Uma vantagem deste tipo de reator é a capacidade de obter bons rendimentos em bio-óleo, podendo

chegar até aos 75%. Não menos importante, este reator é de caráter tecnológico bem conhecido e possibilita um bom controlo da reação. As limitações deste tipo de reator são a obrigatoriedade de utilizar partículas de pequeno tamanho que facilitem a transferência de calor [10].

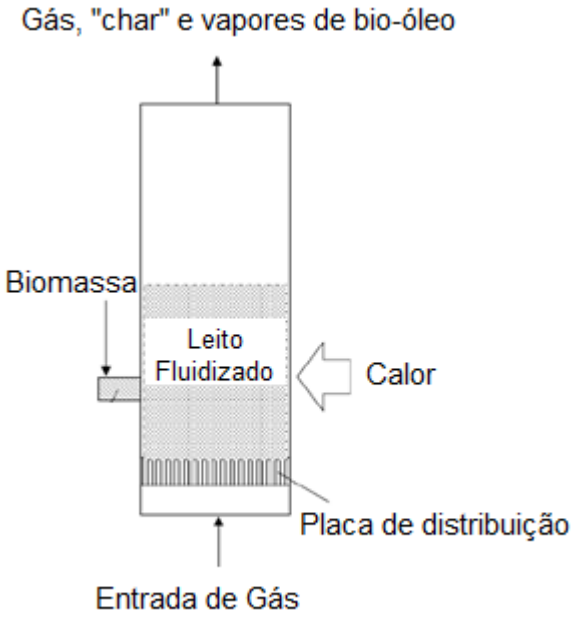

Figura 4.4 Reator de leito fluidizado borbulhante [12]

4.5.2.2 Leito Fluidizado circulante

Os reatores de leito fluidizado circulante têm um princípio de funcionamento muito semelhante aos reatores de leito fluidizado borbulhante, no entanto utilizam menores tempos de residência para obtenção de carbonizado e vapores. Desta forma estes reatores têm melhores resultados na produção de bio-óleo. No que diz respeito às vantagens deste reator, destaca-se o facto de se tratar de uma tecnologia simples e bem desenvolvida, que permite um bom controlo da reação. Como limitação, este tipo de reator apresenta a sua complexidade hidrodinâmica [10].

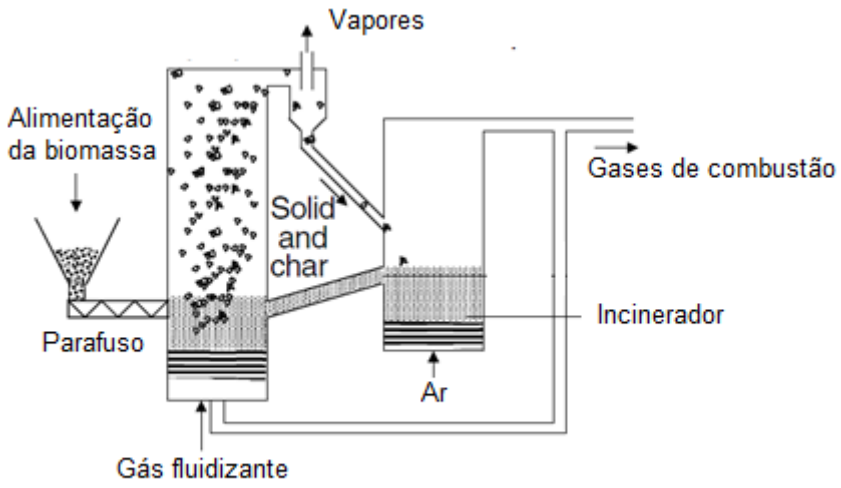

Figura 4.5Reator de leito fluidizado circulante [12]

4.5.3 Reator ablativo

O reator ablativo tem um princípio de funcionamento bastante diferente dos reatores de leito fluidizado, uma vez que a transferência de calor para a biomassa é feita através da uma camada fundidada à superficie do reator. De seguida, por ação mecânica, a biomassa é pressionada contra a parede do reator quente. A biomassa em contato com a parede "funde" e, à medida que é removida, o óleo residual evapora como vapores de pirólise .Devido à forma de transferencia de calor deste reator, o processo permite um tamanho de partícula de biomassa muito maior do que outros tipos de reatores de pirólise, desta forma é possivel reduzir os custos associados à moagem fina. No que diz respeito às desvantagens ou limitações, este reator apresenta custos elevados associados devido à complexidade mecânica do processo. Outra limitação deste tipo de reator prende-se na dificuldade de fazer o scale-up, uma vez que é dificil alterar o sistema de transferência de calor depois de concebido. Desta forma, conclui-se que os reatores ablativos são limitativos e não beneficiam das mesmas economias de escala, quando comparados com os demais reatores [10].

4.5.3.1 Reator de disco rotativo

No reator de disco rotativo, a alimentação da biomassa, por ação mecânica, é empurrada contra um disco rotativo que se encontra a altas temperaturas. Neste momento, por ação da transferência de calor, a biomassa amolece, vaporiza e

condensa. Uma vantagem importante deste tipo de reator é que não necessita de gás inerte.

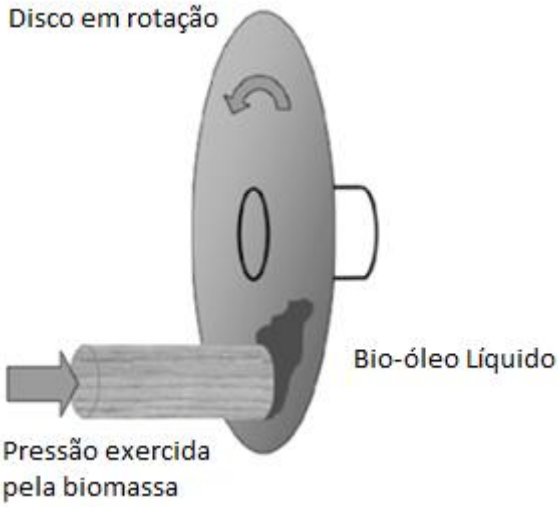

Figura 4.6 Reator de disco rotativo [12]

4.5.3.2 Reator Vortex

Num reator de vórtice, as partículas de biomassa são transportadas através de um gás inerte quente, como por exemplo o nitrogénio, até ao interior do reator. Depois destas partículas serem alimentadas ao tanque, são sujeitas a elevadas forças centrífugas obrigando-as a percorrer a parede do reator que se encontra a uma temperatura a rondar os 600ºC. Em contacto com a parede do reator, as partículas derretem e deixam uma pelicula liquida de bio-oleo. As partículas não convertidas são realimentadas ao reator através de um sistema de recirculação interna, devidamente desenvolvido para este fim. Os vapores gerados na parede do reator são rapidamente varridos pelos gases de transporte. Este reator é capaz de ser utilizado em tecnologias de pirolise rápida com taxas de conversão em bio óleo a rondar os 65% [10].

4.5.4 Reator de cone rotativo

Na figura 4.7 encontra-se representado um reator de cone rotativo. As partículas de biomassa encontram-se em contacto direto com as particulas de aquecimento e são alimentadas a partir do fundo do cone rotativo que se encontra a girar entre as 300 e as

900 RPM. O sistema de agitação deve ser eficaz e permitir uma boa mistura, uma vez que a biomassa necessita de um aquecimento rápido e eficaz. O produto gasoso sob a forma de vapor sai através dum tubo de escape superior, enquanto o carvão sólido e areia transbordam do cone rotativo para um leito fluidizado, como mostra a figura 4.7. O carvão sofre uma combustão no leito fluidizado, aumentando a sua temperatura. Este tipo de reator é utilizado em tecnologias de pirolise rapida ou flash e é caracterizado por tempos de residência muito curtos, na ordem dos 0,3 segundos. Estes reatores têm rendimentos de bio-óleo entre os 60 e 70% em base seca. O facto deste tipo de reator não necessitar de um gás inerte de transporte, é uma grande vantagem a nivel economico. Uma desvantagem deste tipo de reatores prende-se na dificuldade de amplição dos sistema [10].

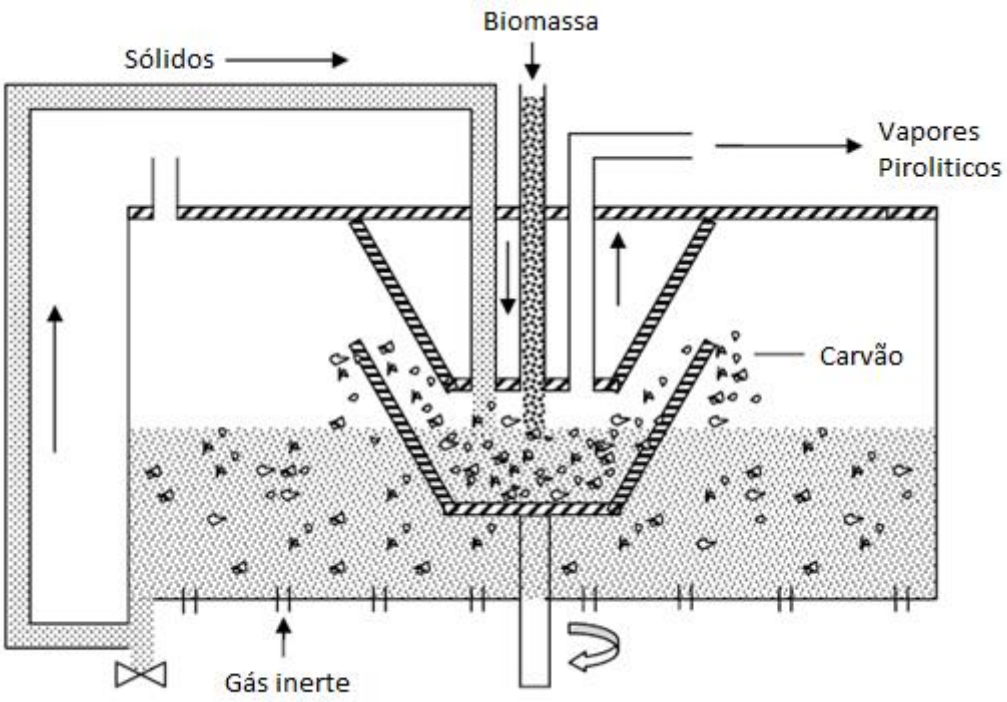

Figura 4.7 Reator cone rotativo [12]

4.5.5 Reator de vácuo

Na figura 4.8 encontra-se representado um reator de vácuo, sendo este constituido por um conjunto de placas circulares aquecidas. A placa superior está a cerca de 200 ° C, enquanto a inferior está a cerca de 400 ° C. A biomassa alimentada na placa superior cai em sucessivas placas por meio de raspadores. A biomassa sofre secagem e pirólise enquanto se move sobre as placas. Não é necessário gás transporte neste reator. Apenas “char” é deixado quando a biomassa atinge a placa mais baixa. Embora a taxa

de aquecimento da biomassa seja relativamente lenta, o tempo de residência do vapor na zona de pirólise é curto. Como resultado, o rendimento líquido neste processo é relativamente modesto, cerca de 35 a 50% em ração seca, com alto rendimento de carvão. O projeto deste reator é complexo, especialmente dado o potencial de incrustação da bomba de vácuo [10].

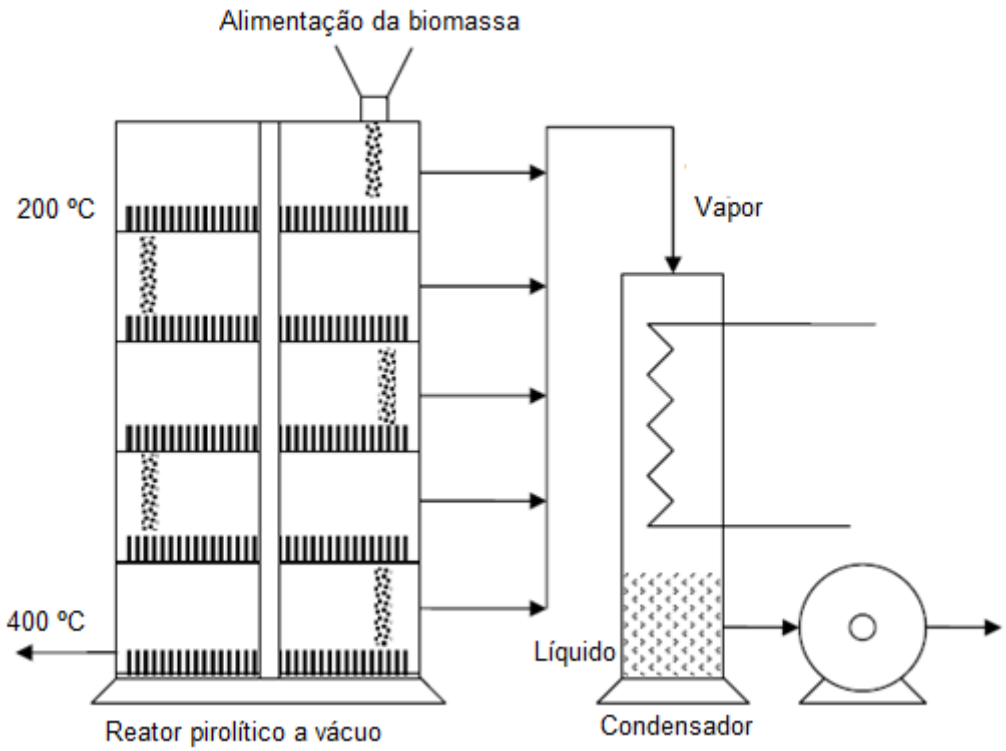

Figura 4.8 Reator de vácuo [12]

4.5.6 Reator “Pyros”

O reator “Pyros” utiliza sobretudo a tecnologia de pirólise rápida. Este tipo de reator ciclónico tem um filtro de gás quente que funciona como separador de particulas. A transferência de calor dá-se através do contacto da biomassa com um gás condutor de calor inerte. As particulas de biomassa são transportadas através dos gás inerte até serem introduzidas no ciclone. Os vapores resultantes deste transporte são recirculados e introduzidos no processo novamente. No reator ciclónico, por força centrifuga , as particulas saõ empurradas contra a periferia do ciclone,movendo-se no sentido descendente no reator. Duranto este transporte as particulas de biomassa, são secas,

aquecidas e desvolatilizadas. A tempertaura média do processo ronda os 500 ºC. Os tempos de residência são baixos e variam entre os 0,1 e 1 segundos. Este reator é compacto e de baixo custo. O rendimento do processo na obtenção de bio-óleo pode chegar aos 75%.

4.5.7 Reator “Auger”

O reator “Auger” encontra-se esquematizado na figura 4.9. A alimentação da biomassa dá-se através de um parafuso horizontal que move a matéria prima ao longo de um cilindro aquecido. A passagem pelo tubo cilindrico aquecido faz com que a temperatura da matéria prima se eleve até à temperatura de pirólise desejada que pode variar entre os 400 ° C e os 800 ° C. No final da reação é produzido um “char” e gases são condensados como bio-óleo, com vapor não condensável recolhido como fase gasosa. Este tipo de reator é muito utilizado à escala laboratorial, é de baixo custo e tem um rendimento em bio-óleo entre os 30 e os 50% *[17]*.

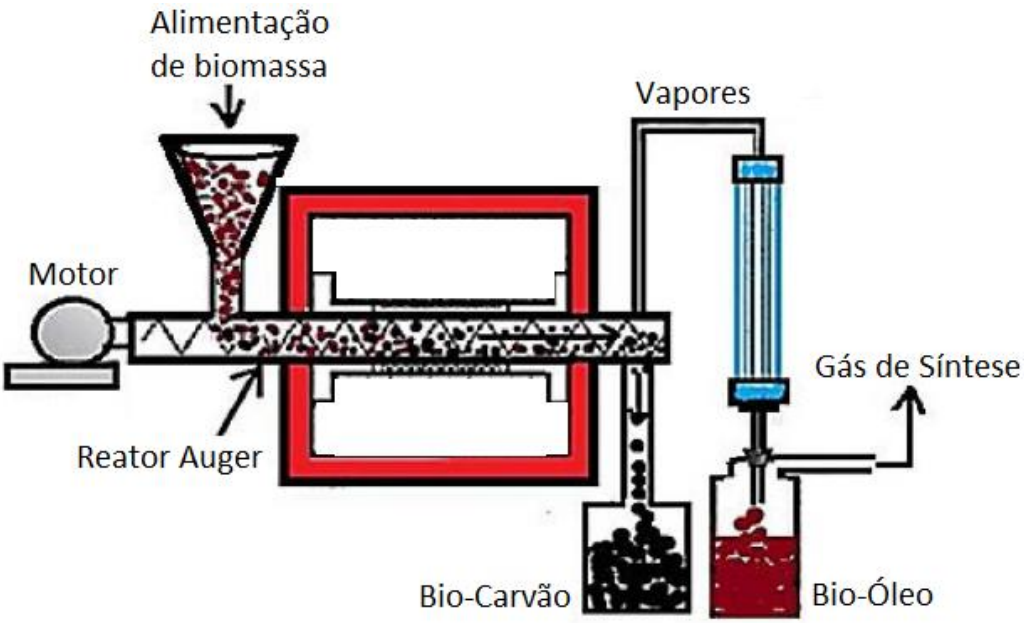

Figura 4.9 Esquema de um reator"auger" [18]

4.5.8 Reator de Plasma

Os reatores de plasma são geralmente feitos com tubos de quartzo cilíndricos rodeados de dois elétrodos de cobre. A biomassa é alimentada através de um tubo para um parafuso cilindrico de velocidade variável. Os elétrodos são acoplados a fontes de energia elétrica para produzir energia térmica ao gás que flui através do tubo. O oxigênio é removido por um gás inerte incorporado no reator. Este gás inerte também serve como gás de trabalho para produzir plasma. Este reator tem um consumo elevado de energia elétrica para que possa promover elevadas temperaturas na pirólise do plasma correspondendo a uma reação rápida. Neste tipo de reator, a formação de alcatrão é eliminada devido aos efeitos de craqueamento do ambiente de plasma altamente ativo com uma variedade de elétrons, íons, átomos e espécies de moléculas ativadas . No entanto, uma proporção significativa de calor do plasma é libertado para o ambiente por radiação e condução.

4.6 Balanços de massa e energia

No dimensionamento de processos térmicos, é necessário recorrer ao cálculo de balanços de massa e de energia. O balanço de massa tem como objetivo a determinação da quantidade de matéria prima em função da quantidade de produtos finais que se pretende obter, ou face a uma quantidade de matéria prima,encontrar os valores das quantidade de produtos finais. O balanço de energia tem como objetivo a determinaçao da quantidade de energia envolvida no processo de transformação ou separação em causa. Seguidamente apresentam-se as equações utilizadas no balanços de massa e energia aplicados aos sistemas de pirólise em estudo.

Em sistema aberto e em estado não estacionário o cálculo do balanço de massa efetua-se através da equação 4.1 em que Δm representa a variação da massa no sistema, m_e a massa de entrada e m_s a massa de saída:

$$\Delta m = m_e - m_s \quad \text{(eq 4.1)}$$

Em sistema aberto, estado estacionário, pode-se simplificar a equação anterior obtendo-se a equação 4.2 que mostra a igualdade do somátório das massas.

$$\Sigma m_e = \Sigma m_s \text{ (eq 4.2)}$$

O balanço de energia estabelece o princípio da conservação da energia e pode ser representado pelas seguintes equações para diferentes sistemas:

Em sistema aberto e em estado não estacionário, na ausência de trabalho e podendo desprezar-se as energias cinética e potencial, pode utilizar-se a equação 4.3:

$$\Delta U_{sis} = \Sigma m_e H_e - \Sigma m_s H_s + Q \text{ (eq. 4.3)}$$

Em que ΔU_{sis} representa a variação de energia interna do sistema, H_e é a entalpia de entrada, H_s é a entalpia de saída e Q é o calor envolvido.

Em sistema aberto e em estado estacionário com reação química, na ausência de trabalho e podendo desprezar-se as energias cinética e potencial, pode utilizar-se a equação 4.4.

$$Q = \Sigma H_p + \Delta H_{298}^0 - \Sigma H_R \text{ (eq 4.4)}$$

ΣH_p representa a soma das entalpias dos produtos, e ΣH_r a soma das entalpias dos reagentes. A entalpia é obtida com base no estado de referência definido para cada substância. O estado de referência corresponde a uma temperatura de 25 ºC e ao estado físico dos reagentes e produtos. O calor normal de reação, ou somatório dos calores normais de reação afetados da quantidade reagida, é representado por ΔH_{298}^0 para a temperatura de 25ºC. Este valor pode ser calculado de duas formas diferentes: com base no calor de formação dos reagentes e dos produtos, de acordo com a equação seguinte:

$$\Delta H_{298}^0 = \Sigma (\Delta H_F^0)_p - \Sigma (\Delta H_F^0)_R \text{ (eq. 4.5)}$$

ou com base no calor de combustão dos reagentes e dos produtos, conforme a equação seguinte:

$$\Delta H_{298}^0 = \Sigma (\Delta H_C^0)_R - \Sigma (\Delta H_C^0)_P \text{ (eq. 4.6)}$$

sendo os calores de formação e combustão dos produtos e dos reagentes multiplicados pelo respetivo coeficiente estequiométrico.

5. Dimensionamento do sistema de pirólise

O conteúdo deste capitulo consiste num conjunto de subcapitulos que visam abordar desde a caracterização da biomassa até ao dimensionamento da instalação de pirólise. De acordo com os diferentes produtos da pirólise, serão estudados e dimensionados dois tipos de reatores, nomeadamente, um reator de leito fixo e um reator de “auger”. O primeiro reator é usado na produção de carbonizado, enquanto que o reator “auger” tem por objetivo a produção de bio-óleo.

Neste capítulo são abordadas as razões que motivaram a escolha destes reatores e das tecnologias de processo a cada um deles associadas.

5.1 Caracterização da biomassa

A indústria do calçado gera no seu processo produtivo uma enorme quantidade de residuos sólidos , sendo principlamente constituida pelos desperdicios dos vários constituintes do calçado produzido, dos quais se destaca o couro entre outros materiais ,como, por exemplo, a borracha, o poliuretano,o PVC, têxteis,etc.

A matéria prima que serve de base ao presente estudo são resíduos de couro provenientes da indústria de calçado e que são depositados no aterro de Felgueiras. Estima-se que são depositados cerca de 24 toneladas por dia. Para efeitos de cálculo dos balanços de massa e de energia, foi necessário conhecer as propriedades da matéria-prima. Na tabela 5.6 são apresentados os resultados da análise próxima e análise última, sendo a primeira constituida pelos teores mássicos de humidade,cinzas, voláteis e carbono fixo. O teor de humidade foi determinado de acordo com a norma EN14774, o teor de cinzas nos termos da norma EN 15148, e para quantificar a matéria volatil foi usada a norma EN14775. O carbono fixo foi calculado pela diferença de massa. A análise última do resíduos de couro foi realizada pelo LNEG (“Laboratório Nacional de Engenharia e Geologia ”) de acordo com o padrão CENT / TS 15104. A medição do PCS do material de alimentação, e do carbonizado obtido após a pirólise, foi realizada usando um calorímetro Parr [18].

Tabela 5.1 Análise próxima e análise última dos resíduos de couro *[18]*

Análise próxima (%m/m)		Análise Ultima (%m/m)		PCS(Mj/kg)
Humidade	14,8	**Carbono (C)**	43,2	18,5
Voláteis	68,5	**Azoto (N)**	11,4	
Cinzas	7,4	**Hidrogénio (H)**	5,6	
Carbono Fixo	9,3	**Oxigénio (O)**	17,6	

5.2 Produção de carbonizado

O presente subcapitulo aborda o processo de pirólise com o objetivo de obtenção de um carbonizado. São apresentados os pressupostos de uma instalação, escolhe-se o reator e, a tecnologia de pirólise, é apresentado o balanço de massa e energia e por último é feito o respetivo dimensionamento.

5.2.1 Pressupostos da instalação

Pretende-se estudar a valorização térmica dos resíduos provenientes da industria de calçado. Neste capítulo, a instalação proposta visa a obtenção de um carbonizado. A instalação é constituída por um um sistema triturador que se encontra a montante de três reatores “batch” verticais. O sistema de moagem deve garantir que o tamanho das partículas não é superior a 50mm. Imediatamente após o sistema de moagem, existe uma tela de transporte que faz a alimentação de biomassa aos reatores. Estes reatores depois de serem alimentados com a biomassa, são inseridos dentro de uma câmara de combustão com a ajuda de um diferencial de elevação. Dentro da câmara de combustão existe um queimador que permite o aquecimento do reator até à temperatura pretendida. Cada reator é provido de uma válvula de sobrepressão que alivia e liberta os gases da pirólise para a câmara de combustão, acima de 0.5 barg. Depois de concluído o processo de pirólise, o reator é retirado da cãmara de combustão com recurso ao diferencial mecânico. À saída do reator existe um sistema de descarga da biomassa acoplado a uma tela transportadora que faz o transporte até ao local de armazenamento.

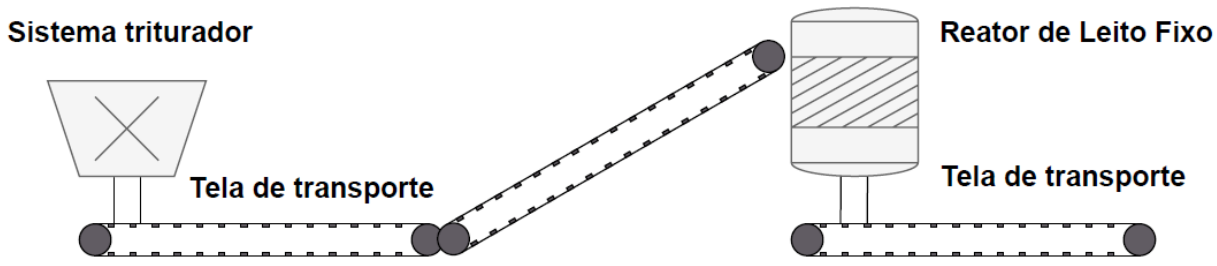

Figura 5.1 Esquema da instalação de pirólise

Nesta instalação de pirólise responsável pela obtenção de carbonizado são utilizados três reatores de leito fixo a funcionar em modo “batch”,isto é, em regime descontínuo. A escolha deste reator teve por base a sua simplicidade, baixo custo, tecnologia simples e eficaz na obtençao de carbonizado. Tendo em conta o tipo de reator e o produto a obter, o tipo de pirólise aconselhada é a pirolise lenta. De acordo com a tabela 4.1, a dimensão das particulas deve estar compreendida entre 5 e 50 mm,e a rampa de aquecimento deve ser reduzida [10] .

De acordo com o trabalho experimental publicado [19], a temperatura de operação deve ser de 490ºC , a rampa de aquecimento de 19ºC/min e o tempo de residência de 500s [10].

5.2.2 Balanços de massa e energia

Os balanços de massa e energia aqui apresentados têm como sistema o reator de leito fixo que funciona em regime descontínuo. Com base na referência [19] será expectável obter 30,1 % de carbonizado, 17,9% de bio-óleo e 52% de gás produzido. Na tabela 5.2 são apresentadas as massas dos respetivos produtos previstos de serem obtidos, tendo como base de cálculo o tratamento de 24 toneladas por dia de resíduos de couro.

Tabela 5.2 Massa de produtos resultantes da pirólise

Massa de produtos da Pirólise Lenta (kg/dia)	
Carvão	7224
Bio-óleo	4296
Gás	12480

Para efeitos do balanço energético, utiliza-se a equação 4.3, assumindo que o valor da entalpia para os sólidos é igual a zero, sendo esta a entalpia inicial no cálculo da energia interna. No desenvolvimento da equação 4.6, considera-se que o residuo inicial representa os reagentes e que os produtos finais representam a saída, nomeadamente o gás e o bio-óleo. Os valores de PCS considerados na equação 6 estão referidos na tabela abaixo e respetivas fontes.

Tabela 5.3 Poder calorífico dos produtos de entrada e produto de saída [19] [20]

Composto	**Poder Calorífico Superior (MJ/kg)**
Resíduo	18,50
Carvão	18,06
Bio-Óleo	20,80
Gás Pirolítico	0,25

No anexo A.2 são apresentados os cálculos realizados na obtenção do calor de reação global, recorrendo à equação 4.6 e aos valores de PCS considerados na tabela 5.3.

Calor de combustão do resíduo:

$$\sum(\Delta H_C^0)_R = m_R \times PCS_R = 24000\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times -18{,}50\ (\frac{MJ}{kg}) = -444000\ (\frac{MJ}{dia})$$

Calor de combustão dos produtos:

$$\sum(\Delta H_C^0)_P = (-130465{,}4) + (-89356) + (-3120) = -37988{,}6\,(\frac{MJ}{dia})$$

Calor de reação global:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(\Delta H_C^0)_R - \sum(\Delta H_C^0)_P = -406011{,}4 \text{ (MJ/dia)}$$

A potência térmica é dada por:

$$Q = \Delta U + m_s h_s$$

$$\Delta U = m_f c_v (t_f - 298) - m_i c_v (t_i - 298)$$

Assumindo Ti= 298 K e c_v=c_p tem-se:

$$\Delta U = m_f c_p (t_f - 298)$$

$$H_s = H_p + \Delta H_{298}^0$$

$$H_s = c_p (t_s - 298) + \Delta H_{298}^0$$

$$Q = m_f c_p (t_f - 298) + m_s c_p (t_s - 298) + \Delta H_{298}^0$$

$$Q = -\,25596{,}57(\frac{\mathrm{MJ}}{\mathrm{dia}})$$

5.2.3 Dimensionamento do reator

O presente subcapitulo apresenta o dimensionamento do reator de leito fixo e as premissas que serviram de base de cálculo ao funcinamento da instalação.

A instalação proposta tem como pressuposto trabalhar 5 dias por semana, 8 horas por dia e tratar 24 toneladas por dia de resíduos proveniente da industria de calçado de couro. Cada reator processa cerca de 4000 kg durante 4 horas, incluindo carga e descarga. Os reatores de leito fixo encontram-se dentro de uma câmara de combustao concebida de forma a aproveitar o gás pirolítico para a combustão. Sendo a densidade da matéria prima 860 kg/m3, cada reator batch deverá ter capacidade mínima para 4,65 m^3. Assumindo uma margem de 20%, o dimensionamento dos reatores resulta num volume de 5,54m^3 com 1,52 m de diâmetro e 3,04 m de altura, assumindo uma altura igual a 2 vezes o diâmetro.

Cada um dos 3 reatores pirolíticos fará duas cargas por dia de modo a que, no período de 9 horas (8 horas mais almoço) seja possível fazer 6 cargas de 4000 kg de cada.

5.3 Produção de bio-óleo

O presente subcapitulo é dedicado ao estudo de uma instalação de pirólise com o objetivo de obtenção de um bio-óleo. São estabelecidos os pressupostos para o dimensionamento da instalação, escolhe-se o reator e a tecnologia de pirólise, e é apresentado o balanço de massa e energia e efetuado o dimensionamento do reator.

5.3.1 Pressupostos da instalação

O subcapitulo 5.3 aborda o sistema de pirólise com o objetivo de obter bio-óleo. Conforme referido anteriormente, este é um produto interessante sob o ponto de vista alternativo aos combustiveis liquidos. Visto que a pirólise lenta é principalmente utilizada na obtenção de um produto carbonizado, não se adequa ao presente projeto. A pirólise flash é o tipo de pirólise com melhores rácios na obtenção de bio-óleo,aproximadamente 75% . No entanto pela sua limitação tecnológica que se tem verificado na estabilidade térmica, bem como a presença de sólidos no bio-óleo, não seria boa escolha. Por outro lado, a pirólise rápida apesar de ter um rácio menor na obtenção de bio-óleo do que a pirólise flash, apresenta custos de investimentos relativamente baixos e elevada eficiência energética.

Foi realizado um levantamento bibliografico com o objetivo de identifcar os tipos de reatores com rendimentos mais altos na obtenção de bio-óleo, destacando-se : o reator de leito fluidizado borbulhante, o reator de leito fluidizado circulante e transportado, o cone rotativo e o reator Auger (ou parafuso). Depois de identificados os reatores foram avaliados de acordo com as seguintes caracteristicas: capacidade em termos de caudal a tratar, grau de complexidade, tamanho da partícula, necessidade de gás inerte e rendimento na obtenção de bio-óleo. A escolha do reator está demonstrada no anexo B.1. O reator escolhido para a instalação de obtençao de bio-óleo foi o reator de “auger”.

A montante da tremonha do reator encontra-se um tapete que faz a alimentação da biomassa. A tremonha inclui um triturador que deve garantir o tamanho da partícula até 5 mm. A jusante do reator de parafuso é necessário adicionar um ciclone para a separaçao das particulas carbonizadas que acompanham o produto gasoso de saída. O produto gasoso é então dirigido para um condensador de carcaça e tubos em que

circula água na carcaça e os vapores nos tubos. Devido a uma eventual formação de alcatroes nos tubos, o condensador deve estar concebido para uma facil limpeza quimica e mecanica, se necessário. O gás produzido é aproveitado como fonte de aquecimento do reator.

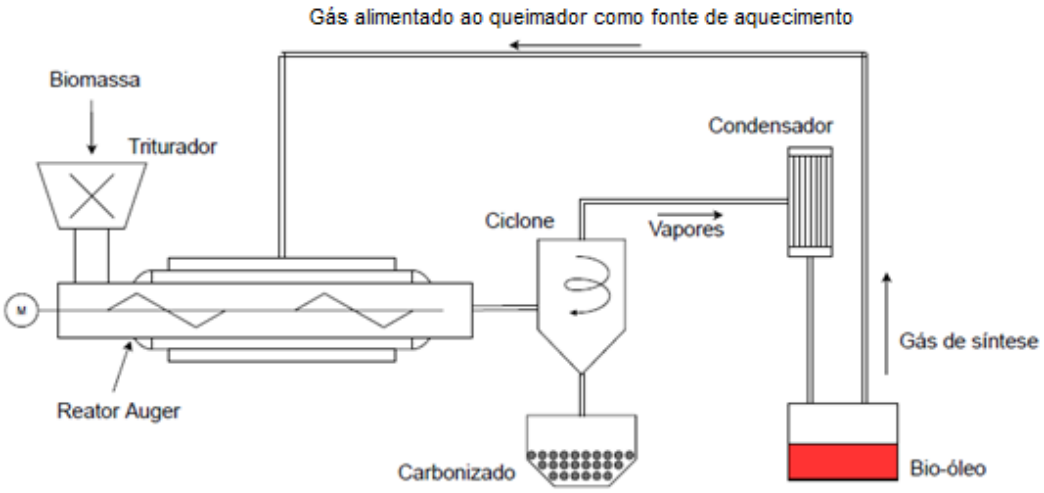

Figura 5.2 Esquema da instalação para produção de bio-óleo

O reator de “auger” de parafuso simples operará em regime contínuo , 24 horas por dia, 5 dias por semana. De acordo com os elementos bibliograficos recolhidos,com base no estudo da pirólise de casca de arroz, conclui-se que se deve optar por uma temperatura a rondar os 500ºC e tempo de residência de 60 s. É de salientar que este reator apresenta como principal vantagem o facto de não necessitar de um gás inerte .

5.3.2 Balanços de massa e energia

Este subcapitulo apresenta os balanços de massa e de energia aplicados ao reator “auger” , para as condições de processo referidas no subcapitulo 5.3.2. A determinação da distribuição dos rácios dos produtos que poderão ser obtidos neste reator contínuo, teve por base o estudo da pirólise da casca de arroz num reator de leito fixo e num reator “auger”. Na tabela 5.4 estão apresentadas as taxas dos produtos obtidos para a casca de arroz em função do tipo de reator e das condições do processo. De acordo com os cálculos evidenciados no anexo B.2 será expectavel obter as seguintes proporcções de produtos: 36,54% de bio-óleo, 32,88% de produto

carbonizado e 30,58 % de gás. A percentagem de bio-óleo obtida, encontra-se dentro dos rendimentos de bio-óleo esperados neste tipo de reator que estão entre 30 a 50%

Tabela 5.4 Resultados obtidos na pirólise de casca de arroz[21],[22]

Biomassa: Casca de Arroz		
Caraterísticas pirólise	Leito fixo [19]	"Auger" [20]
Temperatura de pirolise(ºC)	480	500
Tempo de residência	30 min	60s
bio-óleo (%)	30	51
carbonizado (%)	36	32
Gás	34	16

Tabela 5.5 Balanço de massa ao reator "auger"

Massa de produtos da pirólise rápida (kg/dia)

Carvão	7891,2
Bio-óleo	8769,6
Gás	7339,2

Tendo por base os balanços mássicos e a temperatura da reação de 500ºC, o balanço energético é efetuado em regime de estado estacionário. Os cálculos encontram-se demonstrados no anexo B.4.

O calor da reação global:

$$\Delta H_{298}^{0} = \sum(\Delta H_{C}^{0})_{R} - \sum(\Delta H_{C}^{0})_{P} = -117248,2\left(\frac{MJ}{dia}\right)$$

$$\sum(\Delta H_{C}^{0})_{P} = -326752,0\ \left(\frac{MJ}{dia}\right)$$

Entretanto, a necessidade térmica é dada por $Q = \Sigma Hp + \Delta H_{298} - \Sigma Hr$, em que:

$$\sum H_{produtos} = 42787{,}97(\frac{MJ}{dia})$$

ΣHr=0, porque se considera que o resíduo se encontra a 25 ºC, temperatura de referência.

$$Q = \Sigma Hp + \Delta H^{0}_{298} - \Sigma Hr\ ,$$

$$Q=42787{,}97+(-117248{,}2)= -74460{,}03\ (\frac{MJ}{dia})$$

Conclui-se que Q= -74460 MJ/dia, o que mostra que o processo não apresenta necessidade de aquecimento, além do arranque e desenvolve uma libertação de calor de 0,86 MW/dia.

5.3.3 Dimensionamento da instalação

As premissas base para dimensionar o reator “auger” são: operação em regime contínuo 24 horas por dia, a temperatura da reação de 500ºC e um tempo de residência é de 120 segundos para o aquecimento e reacção de pirólise. O reator será projetado para trabalhar 24 horas por dia e tratar uma tonelada por hora de resíduos de couro. O reator terá permanentemente 33 kg de resíduo, equivalente a 38,4L. A transferência de calor é feita em contacto com areia quente. Assume-se que se deve ter o dobro da quantidade de resíduo em areia, nomeadamente 73,8 kg de areia, que equivale a 11,07 L de areia. Para garantir o movimento do sólido sem qualquer dificuldade e espaço para os gases formados, o volume deverá ser superior estimando-se o volume ocupado pelo sólido em cerca de 10%, o que dá um volume total de 500 L. Assumindo um reator de parafuso com 0,5 m de diâmetro, o seu comprimento deverá ser igual a 2,5 m.

5.4 Discussão dos resultados obtidos

Os processos de pirólise propostos na presente dissertação são uma alternativa para os resíduos de couro da indústria do calçado de Felgueiras. Cada uma das tecnologias de pirólise estudada apresenta vantagens e desvantagens.

A pirolise lenta realizada no reator de leito fixo permite a produção de um produto carbonizado que pode ser utilizado como carvão ativado ou como combustível. Estima-se que este tipo de pirólise produza cerca de 1820 toneladas por ano de carbonizado.

Por outro lado, a pirólise rápida relizada no reator "auger" permite a produção de um bio-óleo de boa qualidade e de um produto carbonizado também. Estima-se que este tipo de pirólise produza anualmente cerca de 2209 toneladas de bio-óleo e cerca de 1988 toneladas de carbonizado, ambos de elevado interesse económico.

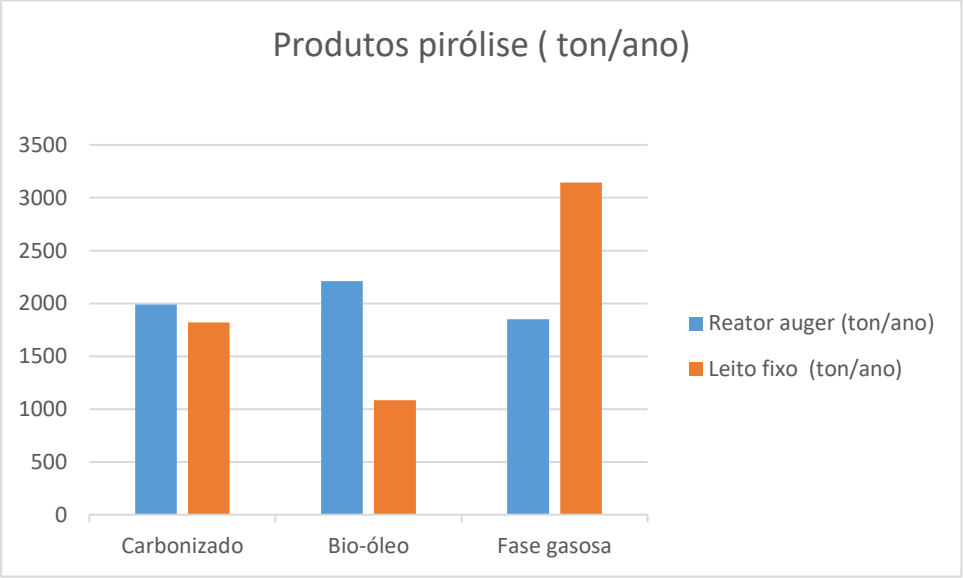

Figura 5.3 Produtos piroliticos produzido num ano

As vantagens da utilização destes processos em alternativa ao aterro são inúmeras, das quais se destacam:

- Redução de riscos de contaminação de águas subterrâneas;
- Redução do consumo de combustíveis fósseis;
- Aproveitamento do espaço do aterro.

Estes processos requerem investimentos iniciais elevados, pelo que fica a sugestão de se realizar em trabalhos futuros um estudo económico para os processos aqui apresentados.

6. Conclusões e sugestões para trabalho futuro

O principal objetivo desta dissertação era estudar e dimensionar um reator com destino à valorização de resíduos de couro. Com base no estudo realizado foram dimensionados dois reatores: um reator de leito fixo destinado à obtenção de um produto carbonizado e um reator “auger” com o principal objetivo de obter bio-óleo.

Relativamente ao reator de leito fixo serão necessárias 3 unidades que conduzirão a uma produção anual de 1820 toneladas de carbonizado, 1082 toneladas de bio-óleo e 3144 toneladas de fase gasosa, sendo os dois últimos aproveitados para utilização na queima e ainda com potencial de aproveitamento do bio-óleo. Cada unidade deve ter um diâmetro interno de 1,52 metros, altura de 3,04 metros e um volume útil de 5,54 m^3.

No que diz respeito ao reator “auger”, estima-se uma produção anual de 1988 toneladas de carbonizado,2209 toneladas de bio-óleo e 1849 toneladas de fase gasosa, sendo esta reaproveitada como fonte de energia no reator. Este reator terá 0,5 m de diâmetro e um comprimento de 2,5 m.

Através do balanço energético realizado a cada uma das instalações propostas, foi possível concluir que os processos são autossustentáveis e que apenas necessitam de energia térmica para arrancar com o sistema e aquecer a matéria prima até à temperatura de reação.

Como proposta para trabalho futuro sugere-se, a avaliação da viabilidade económica destes dois reatores com base nas premissas aqui tratadas. Caso o resultado deste estudo tenha parecer favorável e com um retorno inferior a 5 anos, seria interessante conceber um reator de “auger” à escala laboratorial para confirmação e otimização dos resultados obtidos no presente estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] WCED, “Report of the World Commission on Environment and Development,” 1987.

[2] APICCAPS – Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, “Monografia Estatistica 2016,” Porto, 2017.

[3] C. & J. Clark Ltd. Training Dept, Manual of shoemaking, Virginia: R... G. Miller, 1976.

[4] C. Ventura, “anatomia-de-um-sapato,” 24 Março 2018. [Online]. Available: https://shoecommittee.com/blog/2012/06/18/anatomia-de-um-sapato.

[5] M. Weib, Recycling alter schuhe, 1999.

[6] “Perspective on Leather - its place in the world - (courtesy of World Leather Magazine),” 15 Março 2018. [Online]. Available: http://www.leathercouncil.org/perspective.htm.

[7] R. H. B. H. S. R. Theodoros Staikos1, “End-of-Life Management of Shoes and the Role of Biodegradable Materials,” Loughborough University, UK, 2006.

[8] A. Moretto, “Hexavalent and trivalent chromium in leather: What should be done?,” *Regulatory Toxicology and Pharmacology,* nº Chromium in leather, 2015.

[9] G. R. M. C. a. M. A. B. Chandrasekar R*, “Possibilities of Hexavalent Chromium Generation and Plausible Preventive and Corrective Measures,” Central Leather Research Institute, Chennai, India.

[10] 2. M. G. R. 1. A. A. C. 1. a. Mohammad I. Jahirul 1, Biofuels Production through Biomass Pyrolysis, Australia: Energies , 2012.

[11] Prabir Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK: Elsevier Inc. All rights reserved, 2010.

[12] P. Basu, Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction - 2nd Edition, San Diego, USA: Elsevier Inc., 2013.

[13] S. v. L. a. J. Koppejan, The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing, London: Earthscan, 2008.

[14] R. D. Aires* e R. d. M. B. C. M. R. Thiago Araújo Lopes, “PIRÓLISE,” *III Fórum de Estudos Contábeis ,* 2003.

[15] I. C. K. b. M. Y. c. Onur Yılmaz a, “Conversion of leather wastes to useful products,” *Science Direct,* 2006.

[16] M. R. a. M. JAHIRUL, “Recent Developments in Biomass Pyrolysis for Bio-Fuel Production: Its Potential,” *Recent Researches in Environmental and Geological Sciences.*

[17] A. N. K. L. S. K. F. A. Khan Muhammad Qureshi, “A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 2017.

[18] I. P. P. S. M. N. A. C. R. P. a. A. R. A.F. Almeida, “Pyrolysis of Leather Trimmings in a Fixed Bed Reactor,” *JAlCA,* vol. 112, nº Pyrolysis, 2017.

[19] a. G. S. E. Natarajan. E, “Pyrolysis of Rice Husk in a Fixed Bed Reactor,” *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering,* 2009.

[20] “Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil,” em *Biosystem Engineering*, Canada.

[21] Yılmaz e C. K. b, “Conversion of leather wastes to useful products,” *Resources, Conservation and Recycling,* nº leather, 2006.

[22] Sistemasinter, “Sistemasinter,Nafta Solvente,” [Online]. Available: http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=NAFTA.

[23] Woodhead Publishing Limited, Handbook of footwear design and manufacture, Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013.

[24] b. L. A. c. H. G. d. R. K. s. b. A. R. c. N. S. e. H. J. a. D. Czajczyn´ ska a, “Potential of pyrolysis processes in the waste management sector,” *Thermal Science and Engineering Progress,* 2017.

[25] P. U. F. Steffen Heidenreich, “New concepts in biomass gasification,” *Progress in Energy and Combustion Science,* 2014.

[26] A. Moretto, “Hexavalent and trivalent chromium in leather: What should be done?,” *Regulatory Toxicology and Pharmacology,* vol. 1, 2015.

[27] [Online].

[28] E. Gansekoele, “btg-btl,” [Online]. Available: https://www.btg-btl.com/en/applications/oilproperties.

[29] A. Austin, “Biomassmagazine,” Anna Austin, [Online]. Available: http://biomassmagazine.com/articles/4080/beyond--the--hype.

Anexos

Anexo A. Apresentação dos cálculos utilizados no processo de pirolise para a obtenção de carvão

Anexo A.1 Balanço mássico ao Reator de Leito Fixo

O balanço de massa é calculado a partir da massa de residuo a tratar e das percentagens dos produtos expectaveis após a reacção. Exemplo de cálculo abaixo demonstrado.

$$m_{carvão} = 24000\left(\frac{kg}{dia}\right) \times 0{,}301 = 7224\,(\frac{kg}{dia})$$

$$m_{bio-óleo} = 24000\left(\frac{kg}{dia}\right) \times 0{,}179 = 4296\,(\frac{kg}{dia})$$

$$m_{gás} = 24000\left(\frac{kg}{dia}\right) \times 0{,}520 = 12480\,(\frac{kg}{dia})$$

Anexo A.1.1 Cálculo auxiliar do PCS do Bio-óleo:

Para efeitos de calculo do PCS dos residuos de couro, assumiu-se a composição elementar dum estudo feito aos residuos de couro em condições de operação identicas [21].

Considerou-se a seguinte composição elementar do bio-óleo em percentagem: 63,1 C ; 1,0 H ; 14,2 N ; 0,2 S ; 21,4 O.

De acordo com [12]:

$$PCS\,(\frac{kJ}{kg}) = 349{,}1\,C + 1178{,}3\,H + 110{,}5\,S - 103{,}4\,O - 15{,}1\,N - 21{,}1\,Cinzas$$

$PCS_{Bio\text{-}óleo}$= 20801,43 kJ/kg= 20,8 MJ/kg

Anexo A.2 Balanço energético ao reator de leito fixo

O balanço de energia é calculado a partir da equação 4 e equação 6.

Calor de reação global:

$$\Delta H_{298}^{0} = \sum(\Delta H_{C}^{0})_{R} - \sum(\Delta H_{C}^{0})_{P}$$

Calor de combustão no resíduo:

$$\sum(\Delta H_{C}^{0})_{R} = m_{R} \times PCS_{R} = 24000\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times -18{,}50\ (\frac{MJ}{kg}) = -444000\ (\frac{MJ}{dia})$$

Calor de combustão nos produtos:

$$\sum(\Delta H_{C}^{0})_{Carvão} = m_{Carvão} \times PCS_{Carvão} = 7224\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times -18{,}06\ (\frac{MJ}{kg}) = -130465{,}4\ (\frac{MJ}{dia})$$

$$\sum(\Delta H_{C}^{0})_{bio-oleo} = m_{bio-óleo} \times PCS_{bio-óleo} = 4296\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times -20{,}80\ (\frac{MJ}{kg}) = -89356\ (\frac{MJ}{dia})$$

$$\sum(\Delta H_{C}^{0})_{gas} = m_{gas} \times PCS_{gas} = 12480\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times -0{,}25\ (\frac{MJ}{kg}) = -3120\ (\frac{MJ}{dia})$$

$$\sum(\Delta H_{C}^{0})_{P} = (-130465{,}4) + (-89356) + (-3120) = -37988{,}6\ (\frac{MJ}{dia})$$

Calor de reação global:

$$\Delta H_{298}^{0} = \sum(\Delta H_{C}^{0})_{R} - \sum(\Delta H_{C}^{0})_{P} = -406011{,}4\ \text{(MJ/dia)}$$

Potência térmica:

$$Q = m_{f} c_{p}(t_{f} - 298) + m_{s} c_{p}(t_{s} - 298) + \Delta H_{298}^{0}$$

$$Q = ((7224 \times 2{,}53(763 - 298) + 16776 \times 3{,}74 \times (763 - 298))/1000) + (-406011{,}4)$$

$$Q = -25596{,}57\ (\frac{MJ}{dia})$$

Anexo A.2.1 Cálculo auxiliar do Cp do Carbonizado

De acordo com a referência [11], o cálculo aproximado do Cp do carbonizado produzido pode ser feito a partir da seguinte expressão:

$$C_p(\frac{kJ}{kg.K}) = -0{,}038 \times 10^{-3}T^2 + 0{,}00598T - 0{,}795$$

Tendo em conta que a temperatura da reação é de 480ºC, considera-se uma temperatura média da reação:

$$C_p(\frac{kJ}{kg.K)} = -0{,}038 \times 10^{-3}\left(\frac{480-25}{2}\right)^2 + 0{,}00598\left(\frac{480-25}{2}\right) - 0{,}795$$

$$C_p(\frac{kJ}{kg.K}) = 2{,}53$$

Anexo A.3 Dimensionamento de cada unidade do Reator de Leito Fixo

m $_{matéria\ prima}$ = 4000 kg

$$Vmatéria\ prima = 4621\ L = 4{,}621\ m3$$

$$V_{reator} = V_{matéria\ prima} \times 1{,}20 = 4{,}62 \times 1{,}20 = 5{,}54\ m^3$$

$$\frac{h}{d} = \frac{h}{2r} = 2$$

$$V = \pi r^2 4r = 5{,}54\ m3$$

$$\mathrm{r} = 0{,}76\ \mathrm{m}$$

$$\mathrm{d} = 1{,}52\ \mathrm{m}$$

$$\frac{h}{2r} = 2$$

$$\mathrm{h} = 3{,}04\ \mathrm{m}$$

Anexo B. Apresentação dos cálculos utilizados no processo de pirolise para a obtenção de bio-óleo

Anexo B.1 Critérios de seleção do reator

Com base em dados bibliograficos, foram identificados e comparados os principais tipos de reatores com o objetivo de obtenção de bio-óleo [10] [16].

Os criterios de seleção evidenciados na tabela B.1, foram avaliados de 1 a 5 de acordo com a tabela B.2. A contribuição de cada um dos criterios para o resultado final, encontra-se na tabela 10.

Tipo de Reator	**Critérios**					**Pontuação total**
	Caudal	Complexidade	Tamanho da Partícula	Requisito gás inerte	Rendimento bio-óleo	
Leito fluidizado borbulhante	5	1	1	1	5	2,2
Leito fluidizado circulante e transportado	5	1	1	1	5	2,2
Cone rotativo	4	1	1	5	4	3,1
"auger"	3	4	3	3	3	3,3

Tabela B.1Avaliação dos vários tipos de reatores [10] [17]

Tabela B.2 Significado da pontuação utilizada na tabela B.1

Pontuação	
Mau	1
Medíocre	2
Médio	3
Bom	4

Excelente	5

Tabela B.3 Distribuição das percentagens de pontuação

Distribuição da Pontuação	
Caudal	10%
Complexidade	30%
Partícula	10%
Gás inerte	30%
Rendimento bio-óleo	20%

Anexo B.2 Determinação dos rácios dos produtos do reator Auger

O cálculo dos rácios expectaveis dos produtos para o reator "auger", tem por base o comportamento observado no estudo da casca de arroz, sendo utilizada uma estimativa que tem por base a igualdade da relação entre o bio-óleo produzido no leito fixo e o bio-óleo produzido no reator auger para as duas situações: resíduos de couro e de casca de arroz .

$$\%\, bio - óleo = \frac{\%_{Bio-óleo\ Resíduos\ de\ couro\ em\ Leito\ Fixo} \times \%_{Bio-óleo\ \ Casca\ de\ Arroz\ em\ reator\ auger}}{\%_{Bio-óleo\ Casca\ de\ Arroz\ em\ leito\ fixo}}$$

$$\%\, bio - óleo = \frac{(17{,}9 \times 51{,}0)}{30{,}0} = 30{,}43\%$$

$$\%carbonizado = \frac{\%_{Carbonizado\ resíduos\ de\ couro\ em\ Leito\ Fixo} \times \%_{Carbonizado\ \ de\ Casca\ de\ Arroz\ em\ reator\ auger}}{\%_{Carbonizado\ de\ Casca\ de\ Arroz\ em\ leito\ fixo}}$$

$$\%\, carbonizado = \frac{(30{,}1 \times 32{,}0)}{36{,}0} = 26{,}77\ \%\ \text{carbonizado}$$

$$\%\, gás = \frac{\%_{gás\ (Resíduos\ de\ couro\ em\ Leito\ Fixo)} \times \%_{gás\ (Casca\ de\ Arroz\ em\ reator\ auger)}}{\%_{gás\ (Casca\ de\ Arroz\ em\ leito\ fixo)}}$$

%

$$gás = \frac{(52{,}0 \times 16{,}0)}{(34{,}0)} = 24{,}47\ \%\ gás$$

Visto que a soma dos rácios obtidos não perfaz os 100%, foi adicionado equitativamente o valor de 6,11% a cada um dos produtos. Desta forma temos:

$$\%bio - óleo = 30{,}43 + 6{,}11 = 36{,}54\%$$

,

$$\%carbonizado = 26{,}77 + 6{,}11 = 32{,}88\%$$

$$\%gás = 24{,}47 + 6{,}11 = 30{,}58\%$$

Anexo B.3 Balanço mássico ao Reator Auger

O balanço de massa é calculado a partir da massa de residuo a tratar e das percentagens dos produtos expectaveis após a reacção. A massa de resíduo diária considerada é de 24 toneladas por dia.Exemplo de cálculo abaixo demonstrado.

$$m_{carbonizado} = 24000\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times 0{,}3288 = 7891{,}2\ (\frac{kg}{dia})$$

$$m_{bio-óleo} = 24000\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times 0{,}3654 = 8769{,}6\ (\frac{kg}{dia})$$

$$m_{gás} = 24000\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times 0{,}3058 = 7339{,}2\ (\frac{kg}{dia})$$

Anexo B.4 Balanço energético ao Reator Auger

$$Q = \Sigma H_P + m \cdot \Delta H°_{298} - \Sigma H_R$$

Calor de combustão no resíduo:

$$\sum(\Delta H_C^0)_R = m_R \times PCS_R = 24000\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times -18{,}50\ (\frac{MJ}{kg}) = -444000\ (\frac{MJ}{dia})$$

Calor de combustão nos produtos:

$$\sum(\Delta H_C^0)_{Carbonizado} = m_{carbonizado} \times PCS_{carbonizado} = 7891\left(\frac{kg}{dia}\right) \times -18{,}06\ (\frac{MJ}{kg}) = -142511{,}4\ (\frac{MJ}{dia})$$

$$\sum(\Delta H_C^0)_{bio-oleo} = m_{bio-óleo} \times PCS_{bio-óleo} = 8769{,}6\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times -20{,}80\ (\frac{MJ}{kg}) = -182407{,}5\ (\frac{MJ}{dia})$$

$$\sum(\Delta H_C^0)_{gas} = m_{gas} \times PCS_{gas} = 7339{,}2\ \left(\frac{kg}{dia}\right) \times -0{,}25\ (\frac{MJ}{kg}) = -1834{,}1\ (\frac{MJ}{dia})$$

$$\sum(\Delta H_C^0)_P = (-142511{,}4) + (-182407{,}5) + (-1834{,}1) = -326752{,}0\ (\frac{MJ}{dia})$$

Calor de reação global:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(\Delta H_C^0)_R - \sum(\Delta H_C^0)_P = -117248(\frac{MJ}{dia})$$

Entalpia dos produtos:

$$\sum H_{produtos} = \left(m\ cp_{carbonizado} + m\ cp_{bio-óleo} + m\ cp_{gás}\right) \times (\ Tp - 25) =$$

$$((7891{,}2 \times 4{,}29 \times (500 - 25) + (8769{,}6 \times\ 2{,}435 \times (142 - 25) + 8769{,}6 \times 317{,}68 + 8769{,}6 \times 2{,}435 \times (500 - 142) + 7339{,}2 \times 3{,}467 \times (\ 500 - 25))/1000 = 42787{,}97(\frac{MJ}{dia})$$

Visto que não foi possível encontrar valores fiáveis para o ponto de ebulição e o calor latente de vaporização do bio-óleo, os dados de um composto semelhante, a nafta de petróleo, com um ponto de ebulição médio de 142ºC e um calor latente de vaporização de 317,68 kJ/kg [22].

Para se obter o valor do calor específico do carbonizado utilizou-se uma expressão relativa ao cálculo do calor específico de um carbonizado obtido através da pirólise da madeira, em que o carbonizado se encontra à temperatura de 500°C, ou seja 763,15K [12]:

$$cp_c = \frac{8314}{5{,}75} \times (e^{\frac{380}{T}} \times (\frac{e^{\frac{380}{T}}-1}{\frac{380}{T}})^{-2} + 2 \times e^{\frac{1800}{T}} \times (\frac{e^{1800/T}-1}{\frac{1800}{T}})^{-2})$$

$$cp_c = \frac{8314}{5{,}75} \times (e^{\frac{380}{773{,}15}} \times (\frac{e^{\frac{380}{773{,}15}}-1}{\frac{380}{773{,}15}})^{-2} + 2 \times e^{\frac{1800}{773{,}15}} \times (\frac{e^{1800/773{,}15}-1}{\frac{1800}{773{,}15}})^{-2}) = \frac{4{,}29kJ}{kg.K}$$