

PIRÓLISE DE RESÍDUO DE COURO CURTIDO AO CROMO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

T. SIMIONI¹, A. DETMER²

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologias
E-mail para contato: taysnarasimioni@gmail.com

RESUMO – A indústria coureira gera uma grande quantidade de resíduos sólidos com alto potencial poluidor. A pirólise destaca-se como uma alternativa para estes resíduos, permitindo sua conversão em bio-óleo, *char* e gases não condensáveis. Este trabalho estudou os aspectos envolvidos na pirólise do resíduo de couro, utilizando um reator de leito fluidizado. O parâmetro variado nos ensaios foi a temperatura (723 K e 873 K) e a vazão de N₂ (0,034 m³/h e 0,030 m³/h). A pirólise à temperatura de 873 K apresentou maior rendimento de bio-óleo. A caracterização do produto líquido evidenciou a presença de compostos orgânicos oxigenados e não oxigenados em sua composição. O *char* obtido foi caracterizado e constatou-se que o mesmo apresenta morfologia porosa e é composto basicamente por C, Cr, Na, Mg e Cl. Assim, a pirólise dos resíduos de couro apresenta-se como uma alternativa para o tratamento destes resíduos, bem como para a obtenção de produtos úteis.

1. INTRODUÇÃO

A indústria coureira destaca-se pela quantidade considerável de resíduos gerados (Kong *et al.*, 2013). Dentre os resíduos sólidos, grande parte enquadra-se na classificação de Resíduos Classe I – perigosos (ABNT 10.004, 2004), devido a presença de sais de cromo utilizados no processo de curtimento.

O desenvolvimento de alternativas que permitam a reutilização do resíduo de couro ou sua conversão em produtos úteis é assunto de urgência, visto que leis ambientais cada vez mais severas pressionam as empresas quanto ao reaproveitamento dos resíduos gerados. Diversos autores têm estudado alternativas para a destinação dos resíduos da indústria coureira contendo cromo (Dettmer *et al.*, 2010; Piccin *et al.*, 2010).

Neste contexto, o processo termoquímico de pirólise apresenta-se como uma opção interessante. Este processo, que já vem sendo largamente aplicado a resíduos orgânicos, consiste no aquecimento da biomassa em atmosfera inerte com a formação de três produtos: *char*, bio-óleo e gases não condensáveis (Bridgwater, 2012).

O rendimento e a qualidade dos produtos obtidos são influenciados pelos parâmetros empregados no processo de pirólise, pela natureza da biomassa e ainda pela escolha adequada do reator pirolítico. Dentre as opções disponíveis, o processo de pirólise é bem sucedido em reatores de leito fluidizado porque estes possuem elevada transferência de calor e massa entre

as fases, baixos gradientes de temperatura em toda a sua extensão e fácil coleta de produtos. Esta configuração ainda é destacada devido à facilidade na operação, versatilidade e custos atrativos de implantação.

O bio-óleo obtido a partir da pirólise de um resíduo é um líquido de coloração marrom escuro, odor característico de fumaça e é composto por uma complexa mistura de compostos oxigenados e de certa porcentagem de água (Bridgwater, 2012). Este produto pode ser utilizado como fonte de matéria-prima para a geração de produtos de maior valor agregado, como um fluido transportador de energia, em caldeiras e ainda, como combustível. Para esta última aplicação, o bio-óleo precisa ter as seguintes características melhoradas: altos teores de oxigênio e água, alta acidez ($\text{pH} \sim 2,5$), menor poder calorífico superior (PCS) (17MJ/kg) que o do óleo combustível (43 MJ/kg), alta viscosidade, corrosividade e instabilidade, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo (Bridgwater, 2012; Gil *et al.*, 2012).

O *char* é composto basicamente de carbono elementar com alguns átomos de hidrogênio ligados. Além disso, contém também grande parte dos compostos inorgânicos originalmente presentes na biomassa (Yilmaz *et al.*, 2007). São três os métodos conhecidos para a disposição ou utilização do *char* obtido através da pirólise de um resíduo qualquer: combustível sólido, ativação para uso como adsorvente e deposição em aterros sanitários, pois o processo de pirólise permite a fixação dos metais pesados no interior da matriz carbonosa, reduzindo o risco de lixivação (Gil *et al.*, 2012; Yilmaz *et al.*, 2007; Kong *et al.*, 2013).

O objetivo deste trabalho é estudar a produção de materiais úteis a partir de resíduos de couro utilizando o processo de pirólise em reator de leito fluidizado. Pretende-se ainda avaliar o rendimento do processo de pirólise e investigar o efeito da temperatura final de operação na distribuição dos produtos. Por fim, espera-se caracterizar o bio-óleo e o *char*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização do resíduo de couro

O resíduo de couro utilizado para a execução deste trabalho é proveniente da operação de rebaixamento do couro e foi fornecido pela empresa Peles Pampa, localizada na cidade de Portão, RS. O resíduo foi moído e classificado granulometricamente. Para os ensaios utilizou-se resíduo com um diâmetro de partícula (d_p) de 0,45 mm, previamente seco.

A caracterização do resíduo de couro foi realizada a fim de avaliar seu potencial no processo de pirólise. Para tanto, analisou-se o mesmo quanto à umidade (ABNT NBR 11029: 2001) e PCS (ASTM D 5865-12). A avaliação da estabilidade térmica do resíduo de couro foi conduzida em atmosfera de N_2 , sob um fluxo de 50 mL/min a uma taxa de aquecimento de 20 K/min , utilizando balança termogravimétrica da marca Shimadzu TGA-50. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu modelo SSX-550, com deposição de ouro sobre as amostras.

2.2. Procedimento experimental

Os experimentos de pirólise foram realizados em um reator de leito fluidizado de bancada, que opera no regime batelada. A Figura 1 (a) e (b) apresenta, respectivamente um esquema 3D e um desenho esquemático do interior do reator utilizado.

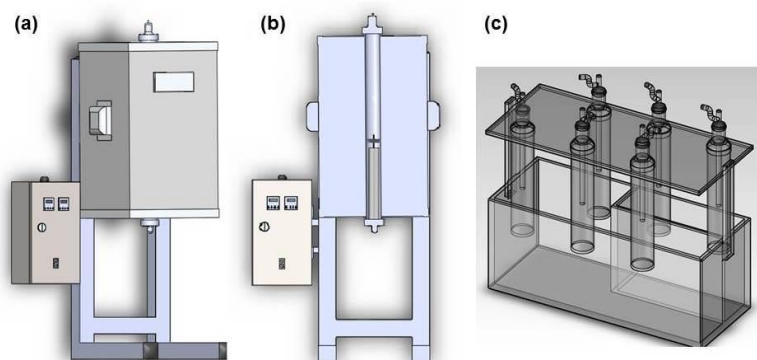


Figura 1 - (a) Desenho 3D do reator, (b) desenho esquemático do interior do equipamento e (c) desenho esquemático do sistema de coleta do bio-óleo.

Os parâmetros empregados nos ensaios de pirólise estão apresentados na Tabela 1. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Coleta do bio-óleo: A coleta do bio-óleo foi conduzida segundo procedimento indicado pelo Comité Européen de Normalisation (CEN) (2004) em sua norma TC BT/TF 143 WI CSC 03002.4: 2004 adaptada. Utilizou-se uma sequência de 6 borbulhadores para a condensação do bio-óleo volatilizado durante a pirólise do resíduo de couro, conforme Figura 1 (c). Aos borbulhadores, com exceção do primeiro e do último, foram adicionados 40 mL de álcool isopropílico. Os mesmos ficaram imersos em um banho de gelo, sal e álcool isopropílico, cujo objetivo foi manter os borbulhadores a baixa temperatura.

Determinação das frações produzidas nos ensaios: A determinação da quantidade de *char* produzido foi realizada via pesagem do produto obtido ao final de cada experimento, após a secagem do mesmo em estufa, por aproximadamente 8 horas à temperatura de 375 (± 2) K.

O volume de bio-óleo produzido foi quantificado a partir da evaporação da fração líquida obtida, composta pelo bio-óleo formado durante as reações de pirólise e pelo álcool isopropílico adicionado aos borbulhadores para a condensação dos gases pirolíticos. Para tanto, utilizou-se um evaporador rotativo à vácuo (53,32 kPa de pressão) modelo R110, da marca Brinkmann, ajustado a temperatura de 343 K através de um banho com água (Perry e Green, 1999). A fração líquida foi avolumada a 250 mL em um balão previamente seco e pesado e o processo foi iniciado. A massa do balão contendo bio-óleo foi determinada e, por diferença, a massa de bio-óleo obtido.

A fração de gás produzido foi estimada por balanço de massa.

2.5. Caracterização dos produtos

O *char* obtido através dos ensaios de pirólise de resíduo de couro foi caracterizado por MEV e ainda pela técnica de espectroscopia de dispersão em energia (EDS), realizada em um equipamento da marca Shimadzu modelo SSX-550, com deposição de ouro.

O bio-óleo foi caracterizado segundo a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conduzida no equipamento Nicolet IS10 – Thermo Scientific.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do resíduo de couro

As amostras analisadas apresentaram umidade equivalente a 43,94%, em base seca, e PCS igual a 48,65 kJ / kg. O resultado encontrado para o PCS do resíduo de couro vem ao encontro dos resultados obtidos por outros autores (Gil *et al.*, 2012; Swarnalatha *et al.*, 2008). Tal valor, aliado ao fato que o resíduo de couro tem origem animal, comprova sua classificação como biomassa e viabiliza o uso deste resíduo como fonte de energia.

As imagens obtidas através da análise de MEV do resíduo de couro antes do processo de pirólise são apresentadas na Figura 2 (a). Através da imagem de MEV é possível identificar a presença de uma rede de fibras no resíduo de couro (Pereira, 2006). A estrutura fibrosa observada é característica do colágeno, principal componente da pele original e o responsável por conferir estabilidade à pele (Gil *et al.*, 2012).

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e da análise térmica diferencial (DTG), obtidas a partir da análise térmica do resíduo de couro, estão apresentadas na Figura 2 (b). Duas regiões principais de perda de massa podem ser observadas. A primeira região ocorre em uma temperatura próxima a 360 K e representa a perda de umidade livre e de outros compostos voláteis. A segunda região ocorre entre 600 K e 800 K e é atribuída à decomposição do resíduo de couro. Durante esta etapa ocorrem modificações na estrutura e na composição do resíduo, com a obtenção do *char* e a formação dos compostos condensáveis. Concomitantemente, ocorre a liberação de gases (Gil *et al.*, 2012).

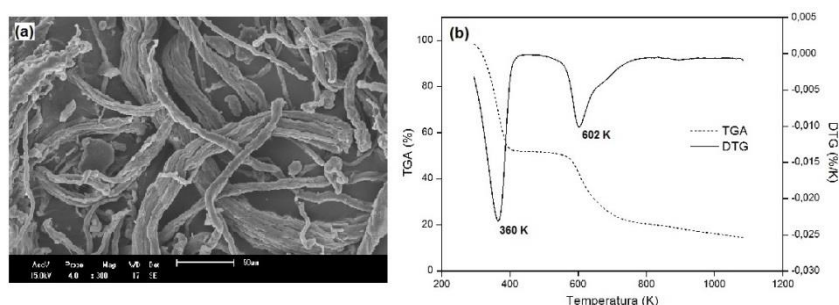


Figura 2 – Imagem de: (a) MEV e (b) TGA e DTG do resíduo de couro.

3.2. Produtos de pirólise

A Tabela 1 apresenta o rendimento dos produtos obtidos a partir dos ensaios de pirólise de resíduo de couro.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados e rendimento dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise

Parâmetros do ensaio de pirólise			Char (% b.s.)*	Bio-óleo (% b.s.)*	Gás (%)**
Temperatura (K)	Taxa de aquecimento (K/s)	Vazão de N ₂ (m ³ /h)			
723	0,25	0,04	24,97	7,52	67,50
873	0,4	0,03	20,92	11,29	67,79

*b.s.: base seca

**Estimado por balanço de massa

O rendimento dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise apresentam divergências com relação ao determinado pela literatura, considerando o mesmo tipo de resíduo. Esta divergência pode ser atribuída a diferentes parâmetros utilizados para o processo de pirólise (Marcilla *et al.*, 2012; Yilmaz *et al.*, 2007).

Com relação à influência da temperatura na distribuição das frações de rendimento, observa-se que os valores obtidos estão de acordo com o indicado na literatura para um processo de pirólise convencional (Bridgwater, 2012). Conforme esperado, o rendimento de bio-óleo foi superior no ensaio de pirólise a 873 K, indicando que, dentre as temperaturas testadas, esta favorece a formação de bio-óleo. Por outro lado, o ensaio de pirólise à temperatura menor (723 K) favorece a formação de *char*.

3.3. Caracterização dos produtos

Caracterização do char: A Figura 3 apresenta o MEV do *char* produzido durante o processo de pirólise do resíduo de couro, nas temperaturas de 723 K e 873 K.

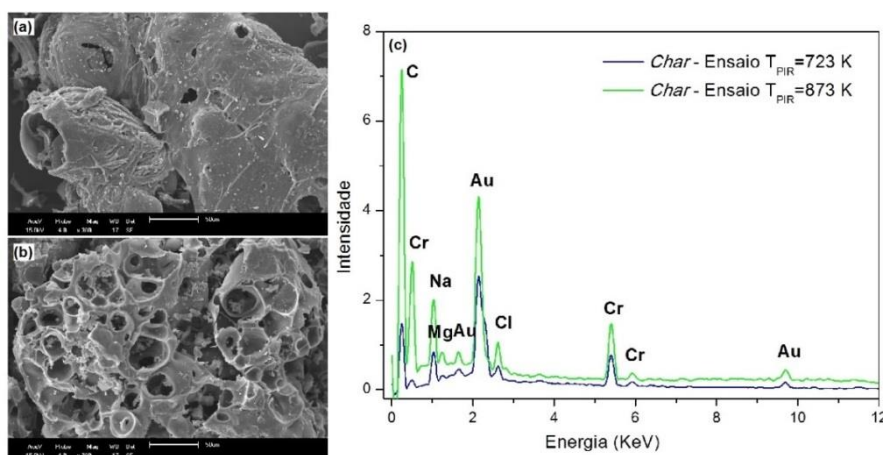


Figura 3 – MEV do *char* obtido através da pirólise do resíduo de couro: (a) temperatura de pirólise de 723 K, aumento 300x; (b) temperatura de pirólise de 873 K, aumento de 300x; (c) EDS do *char* obtido através da pirólise de resíduo de couro.

Conforme pode ser observado ao comparar a imagem de MEV do resíduo de couro com as imagens de MEV do *char* produzido, alterações morfológicas ocorrem durante o processo de pirólise. A análise de MEV evidencia que o *char* apresenta morfologia porosa, composta

por poros de tamanhos variados e irregulares. A estrutura observada deve-se, possivelmente, à intensa eliminação de compostos voláteis durante as reações secundárias de pirólise (Sharma *et al.*, 2001).

O *char* obtido no processo de pirólise a 723 K apresenta, além de poros, fibras em sua estrutura. A presença de fibras representa um indício de que, nesta temperatura, a pirólise do resíduo de couro ainda não foi completa. O resíduo de couro mantém a sua estabilidade térmica, possivelmente devido à estabilização causada pelo efeito do agente de curtimento sobre a estrutura do colágeno da pele (Gil *et al.*, 2012). Por outro lado, nas imagens de MEV do *char* produzido a partir da pirólise a 873 K não são observadas estruturas fibrosas, evidenciando que a pirólise do resíduo de couro foi efetiva.

A análise de EDS do *char* obtido através dos ensaios de pirólise do resíduo de couro pode ser visualizada na Figura 3 (c). Segundo esta análise, o *char* oriundo do processo de pirólise do resíduo de couro é composto basicamente por C, Cr, Na, Mg e Cl. O elemento Au, também presente no EDS do *char*, pode ser atribuído ao processo de deposição de ouro pelo qual o produto foi submetido a fim de possibilitar esta análise.

A composição do *char* apontada pela análise de EDS está de acordo com a literatura, que afirma que este produto é composto basicamente por carbono elementar e por grande parte dos compostos inorgânicos originalmente presentes na biomassa (Gil *et al.*, 2012; Yilmaz *et al.*, 2007).

Conforme pode ainda ser observado na Figura 3 (c), a composição do *char* não é alterada pela variação na temperatura final de pirólise. No entanto, uma pequena diferença na intensidade dos elementos é constatada. Esta divergência pode ser atribuída à incompleta decomposição do resíduo de couro na temperatura de 723 K.

Caracterização do bio-óleo: A Figura 4 apresenta o resultado do FTIR do bio-óleo produzido a partir dos ensaios de pirólise do resíduo de couro. Para estes ensaios, utilizou-se o bio-óleo obtido após a evaporação no rotavapor à vácuo.

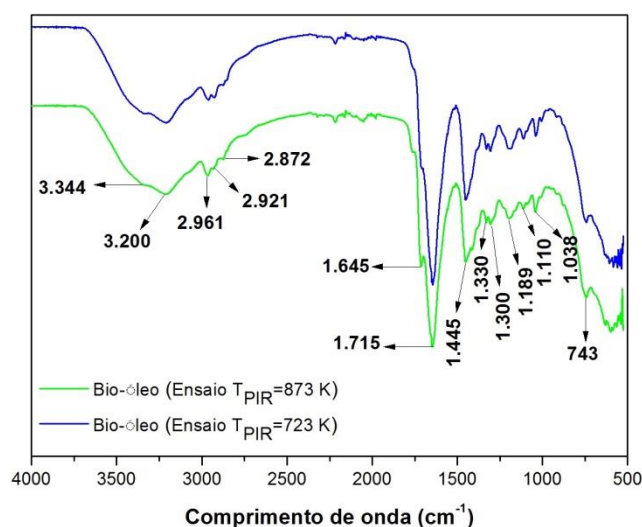


Figura 4 - FTIR do bio-óleo: temperaturas de 723 K e 873 K.

Os espectros obtidos, tanto para o bio-óleo produzido a partir dos experimentos de pirólise na temperatura de 723 K quanto para os ensaios na temperatura de 873 K estão de acordo com os valores observados na literatura, uma vez que apresentam semelhança na distribuição dos grupos funcionais.

Os espectros revelam uma banda na região de 3.344 cm^{-1} e outra na região de 3.200 cm^{-1} , ambas caracterizam a ligação O-H dos grupos álcool, fenol, ou ácido carboxílico (Onay, 2007; Ozbay *et al.*, 2008). As bandas 2.961 cm^{-1} , 2.921 cm^{-1} e 2.872 cm^{-1} indicam a presença dos grupos funcionais CH_3 (para as duas primeiras bandas) e CH_2 (para a terceira banda) (Zhang *et al.*, 2012). O comprimento de onda em aproximadamente 1.645 cm^{-1} é típico de ligações C=C (Ozbay *et al.*, 2008). A banda em aproximadamente 1.715 cm^{-1} corresponde ao grupo carbonila (C=O) e indica a presença de cetonas e aldeídos. As bandas de 1.330 cm^{-1} e 1.445 cm^{-1} são peculiares às ligações C-H (Onay, 2007; Ozbay *et al.*, 2008). As bandas 1.300 cm^{-1} , 1.189 cm^{-1} , 1.110 cm^{-1} e 1.038 cm^{-1} caracterizam as ligações O-H e C-O, indicando a presença de fenóis, álcoois e ésteres. O pico que aparece em 743 cm^{-1} é característico das ligações C-H fora do plano, comprovando a presença de compostos aromáticos no bio-óleo analisado (Onay, 2007).

Eventualmente, o bio-óleo pode conter resquícios de Cr (III) em sua composição, análises para determinação deste metal estão em andamento.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados dos ensaios de pirólise de resíduos de couro apresentados neste trabalho, pode-se verificar que a maior produção de bio-óleo ocorre nos ensaios à temperatura de 873 K. Para o *char*, a maior produção observada foi nos ensaios à temperatura de 723 K.

A análise de FTIR do bio-óleo mostrou a presença dos grupos funcionais O-H, C-H, C=C, C-O, evidenciando que este produto apresenta, em sua composição, álcoois, fenóis e cetonas. O *char* produzido apresentou morfologia porosa e composição composta por C, Cr, Na, Mg e Cl, conforme evidenciado através das análises de MEV e EDS.

Os resultados apresentados por este trabalho apontam a possibilidade da utilização do processo de pirólise em leito fluidizado para o tratamento dos resíduos gerados pela indústria coureira.

5. REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 5865 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*. Pennsylvania, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10.004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 11.029: Peles e couros – Determinação do teor de matéria volátil*. Rio de Janeiro, 2001.,
- BRIDGWATER, A. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.

- COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION. *CEN BT/TF 143: Biomass Gasification: Tar and Particles in Product Gases – Sampling and Analysis*. Bruxelas, 2004.
- DETTMER, A. ; MARCÍLIO, N. R.; MARILIZ, G. S.; NUNES, K. G. P. Tanning Using Basic Chrome Sulfate Obtained from Ash Produced in the Thermal Treatment of Leather Wastes. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, v. 105, p. 280-288, 2010.
- GIL, R.; GIRÓN, R.; LOZANO, M.; RUIZ, B.; FUENTE, E. Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. *J. Anal. Applied Pyrol.*, v. 98, p. 129-136, 2012.
- KONG, J.; YUE, Q.; HUANG, L.; GAO, Y.; SUN, Y.; GAO, B.; LI, Q.; WANG, Y. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. *Chem. Eng. J.*, v. 221, p. 62-71, 2013.
- ONAY, O. Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well-swept fixed bed reactor. *Fuel*, v. 86, p. 1452-1460, 2007.
- ÖZBAY, N.; APAYDIN-VAROL, E.; UZUM, B.; PUTUN, A. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*, v. 33, p. 1233– 1240, 2008.
- PEREIRA, S. Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo. 2006. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- PERRY, R.; GREEN, D. *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, 1999.
- PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; GUTTERRES, M.. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. *Chem. Eng. J.*, v. 183, p. 30-38, 2010
- SHARMA, R.; WOOTEN, J.; BALIGA, V.; HAJALIGOL, M. Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. *Fuel*, v. 80, p. 1825-1836, 2001.
- SWARNALATHA, S.; SRINIVASULU, T.; SRIMIRALI, M.; SEKARAN, G. Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries. *J. Hazard. Mater.*, v. 150, p. 290–299, 2008.
- YILMAZ, O.; KANTARLI, I.; YUKSEL, M.; SAGLAM, M.; YANIK, J. Conversion of leather wastes to useful products. *Resour. Conserv. Recycl.*, v. 49, p. 436-448, 2007.
- ZHANG, Y.; CHEN, D.; ZHANG, D.; ZHU, X. TG-FTIR analysis of bio-oil and its pyrolysis/gasification property. *J. Fuel Chem. Technol.*, v. 40, p. 1194-1199, 2012.