



SOFIA DA FONTE BAPTISTA LEAL

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Estudo da Possibilidade de Valorização de Lamas Ricas em Hidrocarbonetos

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa
setembro, 2023

Estudo da Possibilidade de Valorização de Lamas Ricas em Hidrocarbonetos

SOFIA DA FONTE BAPTISTA LEAL

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Nuno Miguel Vicente de Matos
Diretor Geral, Eco-Oil - Tratamento de Águas Contaminadas S.A.

Coorientadores: Doutora Maria Margarida Gonçalves,
Professor Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Doutor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Sónia Alexandra Correia Carabineiro,
Professora Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Vogais: Doutora Catarina Pereira Nobre,
Investigadora Auxiliar, Unidade de Investigação VALORIZA, Instituto Politécnico de Portalegre
Engenheiro Nuno Miguel Vicente de Matos,
Diretor Geral, Eco-Oil - Tratamento de Águas Contaminadas S.A.

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Estudo da Possibilidade de Valorização de Lamas Ricas em Hidrocarbonetos

Copyright © Sofia da Fonte Baptista Leal, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Com a presente dissertação encerro uma etapa importante da minha vida terminando assim o meu percurso académico, do qual quero destacar a Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa que foi a minha casa durante 5 anos, e a Eco-Oil por me ter recebido durante este último semestre.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Dr. Nuno Matos, não só pela oportunidade de estagiar na Eco-Oil, mas acima de tudo por todo o apoio prestado e conhecimento transmitido.

Um agradecimento especial ao Professor Mário Eusébio por toda a disponibilidade e orientação.

À Professora Margarida Gonçalves, um grande obrigado por todo o tempo despendido, conhecimento transmitido e orientação.

Obrigada à equipa da Eco-Oil que me acolheu desde o primeiro dia. Gostaria de deixar um agradecimento especial à Eng^a Célia Pedro, que acompanhou a minha dissertação desde o primeiro dia, à Maria Carreira e ao Ângelo Magalhães, responsáveis de laboratório ao longo do meu estágio, ao Eng^o Gonçalo Camejo, Eng^a Andreia Ferreira e Eng^o Frederico Morais pelo auxílio prestado, e aos restantes membros da equipa por toda a boa disposição e simpatia ao longo dos meses que passei na Eco-Oil.

À FCT-UNL e em especial ao Centro de Investigação para a Valorização de Recursos Endógenos (VALORIZA), agradeço a possibilidade de utilizar as instalações e os recursos para os meus ensaios laboratoriais. Aos colegas com quem partilhei o espaço, em especial ao Andrei Longo, Yasmin Chaves e Pedro Rodrigues, não só por toda a ajuda, como pela boa disposição e companheirismo que foram característicos dos meses que passei no laboratório.

Aos meus amigos e namorado, pelo apoio, carinho e paciência não só ao longo deste estágio, mas dos 5 anos de curso que partilhámos. Em especial a vocês, Guilherme Sousa, Matilde Pimentel e Rita Grácio, um enorme obrigada. E obrigada também às minhas amigas que, apesar de não terem partilhado estes 5 anos na mesma instituição, me acompanham há já

muitos anos, e sem as quais não seria quem sou hoje: Clara Cipolli, Filipa Novo, Mariana Miranda e Mariana Oliveira.

Por fim, mas talvez o mais importante, obrigada à minha família. Ao meu pai por todo o apoio não só emocional como na elaboração da dissertação. À minha mãe, por toda a paciência, apoio e carinho. E aos meus pais, irmão e avós, sem os quais não estaria aqui, por me apoiarem e acreditarem sempre em mim, mesmo quando eu não acreditei.

A todos os mencionados, o meu mais sincero agradecimento.

RESUMO

A presente dissertação tem como objetivo estudar o potencial de valorização de lamas ricas em hidrocarbonetos que atualmente são enviadas para aterros especializados pela Eco-Oil – Tratamentos de Águas Contaminadas, S.A..

O processo estudado denomina-se Destilação Simultânea e Carbonização Hidrotérmica (DS-CH), processo térmico que transforma as lamas, na presença de um líquido combustível e, em alguns casos, com a adição de biomassa ou carvão de CDR, através da destilação dos componentes mais voláteis e carbonização dos compostos não voláteis.

Estudaram-se três tipos de lamas com origens diferentes, e testou-se o processo com três tipos de conjuntos de matérias-primas: 1) Lama com combustível líquido; 2) Lama com biomassa (2:1) e combustível líquido; e 3) Lama com carvão de CDR (2:1) e combustível líquido. O combustível líquido utilizado foi o resíduo oleoso utilizado na Eco-Oil para produção de fuelóleo.

Os produtos obtidos incluíram um gás não condensável (7-15% m/m), uma fração líquida aquosa (3-27% m/m), uma fração líquida orgânica (27-62% m/m) e um carvão (22-42% m/m). Todos os produtos do processo (à exceção da fase aquosa) foram caracterizados quanto à sua composição imediata, elementar e mineral, bem como quanto ao seu poder calorífico.

Os produtos líquidos apresentaram poderes caloríficos entre 40 e 45 MJ/kg, e os carvões entre 9 e 35 MJ/kg, o que demonstra o seu potencial como combustíveis, estando os teores de enxofre abaixo de 1,3% no caso dos destilados, e abaixo de 8,57% nos carvões. Estudou-se também a dessulfurização dos destilados com fio de cobre e palha de aço, que reduziram os teores de enxofre das duas amostras analisadas em 0,03% / g de fio de cobre e em 0,02-0,04% / g de palha de aço. No caso dos carvões, para além da sua valorização como combustível, estudou-se a sua ativação com KOH concentrado para maximizar a área superficial. No entanto, este método de ativação produziu carvões com áreas superficiais na gama de 3,3 a 97,8 m²/g, o que não é adequado para a sua utilização como material adsorvente.

Foi feito o balanço energético do processo para as diferentes matérias-primas utilizadas, tendo resultado que, para processar 1kg de lama, despendem-se entre 3,8 e 6,8 MJ, sendo uma parte destes gastos energéticos suportados pela queima do produto gasoso obtido, e colmatando-se as necessidades energéticas com o uso de fuelóleo como combustível alternativo.

Elaborou-se ainda uma análise de viabilidade económica, que demonstrou ser possível obter um VAL entre 80k€ e 113k€ e uma TIR entre 49 e 62% para os três melhores cenários, considerando que se processam 440 toneladas de lamas num ano. O retorno do investimento ocorreria em 2 a 3 anos. Com esta análise concluiu-se que o processo é viável para 3 dos cenários estudados, e o fator com mais influência na viabilidade é a quantidade de lama a processar, passando o resultado a ser positivo a partir das 294 toneladas.

Palavras chave: Lamas ricas em hidrocarbonetos, destilação, destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH), valorização energética.

ABSTRACT

The present work aims to study the valorization potential of oily sludge that is currently sent to specialized landfill by Eco-Oil – Tratamentos de Águas Contaminadas, S.A..

The studied process is called Simultaneous Distillation and Hydrothermal Carbonization (SD-HC), a thermal process which transforms the sludge, in the presence of a liquid fuel and, in some cases, adding biomass and RDF coal, through the distillation of the volatile compounds and the carbonization of the nonvolatile compounds.

Three types of sludge with different origins were studied, and the process was studied for three sets of feedstocks: 1) Sludge with liquid fuel; 2) sludge with biomass (2:1) and liquid fuel; and 3) sludge with RDF coal (2:1) and liquid fuel. The liquid fuel in question was the oily residue used as feedstock to produce the fuel oil commercialized by Eco-Oil.

The products obtained included a non-condensable gas (7-15% w/w), an aqueous liquid fraction (3-27% w/w), an organic liquid fraction (27-62% w/w) and a coal (22-42% w/w). All process products (except for the aqueous phase) were characterized in terms of their immediate, elemental, and mineral composition, as well as their calorific value.

The liquid products had high heating values between 40-45 MJ/kg, and the coals between 9-35 MJ/kg, which further demonstrates their potential to be used as fuels, being their sulfur contents below 1,3% in the distillate, and below 8,57% for the coal. The distillates desulfurization was also studied, using copper wire and steel wool, which reduced the sulfur contents in about 0,03% / g of copper wire and 0,02-0,04% / g steel wool. Regarding the coal, besides its valorization as fuels, it was also studied its activation with concentrated KOH to maximize surface area. However, this activation method produced coal with surface areas in the range of 3,3 to 97,8 m²/g, which is not suitable for its use as an adsorbent material.

An energetic balance of the process was developed for the different used feedstocks, from which was concluded that, in order to process 1kg of sludge, it's necessary to spend between 3,8 and 6,8 MJ, being one part of these spendings supported by the gaseous product's burning, and the rest is carried by the burning of an alternative fuel, which, in this case, would be fuel oil.

It was also developed an economic viability analysis, which demonstrated that it's possible to obtain a NPV of 80 to 113k€ and an IRR of 49 to 62% for three scenarios, considering that 440 tons of sludge are processed in a year. The payback period would be between 2 to 3 years. It was possible to conclude with this analysis that the most important factor regarding the economic viability of the process is the amount of sludge to process, being the project viable when the amount of sludge surpasses 294 tons.

Keywords: Oily sludge, distillation, simultaneous distillation and hydrothermal carbonization (SD-HC), energy recovery.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Enquadramento e Motivação	1
1.2	Caso de Estudo.....	2
1.3	Objetivos	3
2	ESTADO DE ARTE.....	5
2.1	Produção de Hidrogénio	5
2.2	Produção de <i>jet fuel</i>	10
2.3	Gestão de Resíduos.....	11
2.4	Resíduos da indústria petrolífera	12
2.4.1	Tipos de resíduos.....	12
2.4.2	Efeitos destes resíduos.....	14
2.5	Tratamento e valorização de lamas oleosas.....	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Amostragem	27
3.2	Destilação simultânea e carbonização hidrotérmica	28
3.3	Caraterização das matérias-primas.....	33
3.4	Caraterização dos produtos	34
3.4.1	Produtos Líquidos.....	34

3.4.2	Produtos sólidos	34
3.4.3	Produtos gasosos	34
3.5	Valorização dos Produtos	34
3.5.1	Dessulfurização das frações orgânicas	34
3.5.2	Ativação de Carvões	37
3.6	Procedimentos Analíticos	38
3.6.1	Teor de Humidade	38
3.6.2	Teor de hidrocarbonetos voláteis	38
3.6.3	Teor de cinzas	39
3.6.4	Teor de carbono fixo	40
3.6.5	Composição elementar	40
3.6.6	Teor de enxofre	40
3.6.7	Composição mineral	41
3.6.8	Poder calorífico	41
3.6.9	Porosimetria	42
3.6.10	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (GC-FID)	42
3.6.11	Análise de Gases	42
3.7	Balanço Material e Energético	43
3.7.1	Balanço Mássico	43
3.7.2	Balanço Energético	44
3.8	Processo proposto	46
3.9	Estudo de Viabilidade Económica	49
4	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Caraterísticas das matérias-primas	53

4.2	Rendimentos da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica	56
4.3	Caraterização dos produtos obtidos	62
4.3.1	Produtos sólidos	62
4.3.2	Produtos líquidos	67
4.3.3	Produto Gasoso.....	76
4.4	Diagrama de Van Krevelen	77
4.5	Valorização dos produtos.....	79
4.5.1	Dessulfurização das frações orgânicas.....	80
4.5.2	Ativação de carvões	84
4.6	Balanço Material e Energético.....	84
4.6.1	Balanço Mássico.....	84
4.6.2	Balanço Energético	87
5	ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÓMICA	91
5.1	Estudo preliminar	91
5.2	Estudo de viabilidade económica.....	93
5.2.1	Análises de sensibilidade	98
6	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO	105
	REFERÊNCIAS.....	109
	ANEXOS	119
	A.CURVAS DE DESTILAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS	119
	B.COMPOSIÇÃO MINERAL	123
	B1- Matérias-primas.....	123
	B2- Produtos sólidos	124
	C.CROMATOGRAFIA GASOSA - FID.....	127

D.ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÓMICA	137
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema sugerido de produção de combustíveis sintéticos a partir de resíduos oleosos.....	9
Figura 2.2 - Esquema resumo de processos de valorização e descarte de lamas ricas em hidrocarbonetos. Adaptado de ^[39]	18
Figura 3.1 - Aspeto das misturas: a) lama /biomassa; b) lama /carvão CDR.....	29
Figura 3.2 - Montagem utilizada para ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica.....	30
Figura 3.3 - 2ª montagem utilizada para ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica.....	31
Figura 3.4 - 3ª montagem utilizada para ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica.....	32
Figura 3.5 - Montagem utilizada no ensaio com recolha de gases.....	33
Figura 3.6 - Montagem do ensaio de dessulfurização com fio de cobre no balão e alonga.	35
Figura 3.7 - Montagem do ensaio de dessulfurização com fio de cobre na cabeça de destilação.	35
Figura 3.8 - Montagem de ensaio de dessulfurização com aquecimento.	36
Figura 3.9 - Diagrama de princípio do processo proposto.....	47
Figura 4.1 - Composição mineral das matérias-primas.	55

Figura 4.2 - Gráfico comparativo do rendimento mássico dos produtos obtidos no ensaio de DS-CH da lama L1 com biomassa, com a 1ª e a 3ª montagem.....	57
Figura 4.3 - Gráfico comparativo do rendimento mássico dos produtos obtidos no ensaio de DS-CH da lama L1 com carvão de CDR, com a 1ª e a 3ª montagem.	57
Figura 4.4 - Gráfico comparativo do rendimento mássico dos produtos obtidos no ensaio de DS-CH da lama L2, com a 1ª e a 3ª montagem.....	57
Figura 4.5 - Gráfico comparativo do rendimento mássico dos produtos obtidos no ensaio de DS-CH da lama L1, com a 1ª e a 3ª montagem.....	58
Figura 4.6 - Gráfico de comparação dos rendimentos obtidos nos ensaios com as três lamas.	59
Figura 4.7 - Gráfico de comparação dos rendimentos obtidos nos 3 ensaios com a lama L1.	60
Figura 4.8 - Gráfico de comparação dos rendimentos obtidos nos 3 ensaios com a lama L3.	61
Figura 4.9 - Aspeto físico dos carvões obtidos.	63
Figura 4.10 - Composição mineral dos carvões obtidos nos ensaios de DS-CH.	65
Figura 4.11 – Aspeto físico dos destilados obtidos.....	68
Figura 4.12 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as primeiras frações recolhidas (50mL) de destilado dos ensaios realizados.	72
Figura 4.13 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as segundas frações recolhidas (50mL) de destilado dos ensaios realizados.....	73
Figura 4.14 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as terceiras frações recolhidas (≤ 50 mL) de destilado dos ensaios realizados.	73
Figura 4.15 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as primeiras frações recolhidas (50mL) de destilado dos ensaios realizados, agrupados em conjuntos de 6-7 carbonos.	75
Figura 4.16 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as segundas frações recolhidas (50mL) de destilado dos ensaios realizados, agrupados em conjuntos de 6-7 carbonos.	75

Figura 4.17 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as terceiras frações recolhidas ($\leq 50\text{mL}$) de destilado dos ensaios realizados, agrupados em conjuntos de 6-7 carbonos.	76
Figura 4.18 - Diagrama de Van Krevelen das matérias-primas e dos carvões produzidos.	78
Figura 4.19 - Diagrama de Van Krevelen das matérias-primas e dos carvões produzidos, excluindo a lama L1 e L3.	79
Figura 4.20 - Fio de cobre após passagem de destilado.	81
Figura 4.21 – Fio de cobre após passagem de gases.	81
Figura 5.1 - Análise de sensibilidade à quantidade de lamas processadas.	99
Figura 5.2 - Análise de sensibilidade ao custo de aterro para o cenário de Lama 1 + biomassa e Lama 2, com as quantidades de 2022.	100
Figura 5.3 - Análise de sensibilidade ao custo de aterro para o cenário de Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, com as quantidades de 2022.	101
Figura 5.4 - Análise de sensibilidade ao custo de aterro para o cenário de Lama 1 e Lama 2, com as quantidades de 2022.	101
Figura 5.5 - Análise de sensibilidade ao preço do resíduo oleoso para o cenário de Lama 1 e Lama 2, com as quantidades de 2022.	102
Figura 5.6 - Análise de sensibilidade ao preço do resíduo oleoso para o cenário de Lama 1 + Biomassa e Lama 2, com as quantidades de 2022.	103
Figura 5.7 - Análise de sensibilidade ao preço do resíduo oleoso para o cenário de Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, com as quantidades de 2022.	103
Figura A.1 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 1 sem aditivos.	119
Figura A.2 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 1 com biomassa.	120
Figura A.3 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 1 com carvão de CDR.	120
Figura A.4 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 2 sem aditivos.	121

Figura A.5 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 3 sem aditivos.....	121
Figura A.6 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 3 com biomassa.	122
Figura A.7 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 3 com carvão de CDR.	122
Figura C.1 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 2 sem aditivos.....	127
Figura C.2 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 2 sem aditivos.....	127
Figura C.3 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 2 sem aditivos.....	128
Figura C.4 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com carvão de CDR.	128
Figura C.5 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com carvão de CDR.	129
Figura C.6 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com carvão de CDR.	129
Figura C.7 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com Biomassa.	130
Figura C.8 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com Biomassa.	130
Figura C.9 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com Biomassa.	131
Figura C.10 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 sem aditivos.	131
Figura C.11 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 sem aditivos.	132
Figura C.12 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 sem aditivos.	132

Figura C.13 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 sem aditivos.	133
Figura C.14 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 sem aditivos.	133
Figura C.15 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com Biomassa.....	134
Figura C.16 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com Biomassa.....	134
Figura C.17 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com Biomassa.....	135
Figura C.18 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com carvão de CDR.....	135
Figura C.19 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com carvão de CDR.....	136
Figura C.20 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com carvão de CDR.....	136

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição imediata de lamas ricas em hidrocarbonetos presentes na literatura.	16
Tabela 2.2 - Resumo de alguns valores da literatura referentes a condições e resultados de pirólise de lamas oleosas.....	23
Tabela 3.1 - Identificação das amostras de lamas.	28
Tabela 3.2 - Quantidades de lamas enviadas para aterro pela Eco-Oil nos últimos três anos.....	43
Tabela 3.3 - Valores utilizados para os balanços energéticos.	46
Tabela 3.4 - Duração das etapas de um ciclo <i>batch</i>	48
Tabela 3.5 - Preços utilizados no estudo de viabilidade económica.....	50
Tabela 3.6 -Parâmetros considerados para o cálculo do Investimento Fixo.....	50
Tabela 4.1 – Composição imediata e poder calorífico das matérias-primas.....	53
Tabela 4.2 - Composição elementar das matérias-primas.....	54
Tabela 4.3 - Composição elementar dos carvões obtidos.....	64
Tabela 4.4 - Composição imediata e poder calorífico superior dos carvões obtidos nos ensaios de DS-CH.....	66
Tabela 4.5 - Valores de referência de poder calorífico superior de carvões.	66
Tabela 4.6 - Composição das fases orgânicas obtidas quanto ao poder calorífico superior e teor de enxofre.	70

Tabela 4.7 - Valores de referência de poder calorífico superior para combustíveis líquidos. ^[103]	71
Tabela 4.8 - Limites de teor de enxofre em combustíveis líquidos. ^[104]	71
Tabela 4.9 - Limites de detecção do analisador de gases ^[106]	77
Tabela 4.10 - Características e condições de obtenção das frações orgânicas utilizadas nos ensaios de dessulfurização.	82
Tabela 4.11 - Resultados e condições dos ensaios de dessulfurização com fio de cobre.	83
Tabela 4.12 - Resultados e condições dos ensaios de dessulfurização com palha de aço.	83
Tabela 4.13 – Resultados da área superficial dos carvões ativados.	84
Tabela 4.14 - Balanço mássico à escala laboratorial.....	85
Tabela 4.15 - Balanço mássico à escala industrial, de acordo com o cenário 1 (quantidades de lamas enviadas para aterro em 2021).....	85
Tabela 4.16 - Balanço mássico à escala industrial, de acordo com o cenário 2 (quantidades de lamas enviadas para aterro em 2022).....	86
Tabela 4.17 - Balanço mássico à escala industrial, de acordo com uma estimativa das quantidades de lama 3.....	86
Tabela 4.18 – Energia contida nas lamas e nos produtos obtidos no processamento de 1 kg de lamas, com base nos poderes caloríficos inferiores e nos rendimentos.....	87
Tabela 4.19 – Valores de recuperação de energia total e por produto.....	87
Tabela 4.20 - Gastos energéticos para processamento de 1kg de lama.	88
Tabela 4.21 - Quantidade de fuelóleo necessária para colmatar necessidades energéticas.	89
Tabela 5.1 - Orçamentos para os equipamentos, fornecidos por duas empresas.	91
Tabela 5.2 - Resultados do estudo de viabilidade económica preliminar.....	92
Tabela 5.3 - Resultados do estudo preliminar de viabilidade económica.....	93
Tabela 5.4 - Custos de produção para cada cenário.	93

Tabela 5.5 - Demonstração de resultados para o cenário Lama 1 e Lama 2 sem aditivos, considerando as quantidades enviadas para aterro em 2022, e que o carvão será comercializado como combustível.95

Tabela 5.6 - Demonstração de resultados para o cenário Lama 1 + biomassa e Lama 2, considerando as quantidades enviadas para aterro em 2022, e que o carvão será comercializado como combustível.....96

Tabela 5.7 - Demonstração de resultados para o cenário Lama 1 + biomassa e Lama 2, considerando as quantidades enviadas para aterro em 2022, e que o carvão será comercializado como combustível.....97

Tabela 5.8 - Indicadores de desempenho VAL, TIR e *Payback* simples para os 3 cenários relativos às quantidades de lamas enviadas para aterro em 2022.97

Tabela B.0.1 - Composição mineral das matérias-primas.123

Tabela D.0.1 - Parcelas consideradas para o investimento fixo.....137

Tabela D.0.2 - Discriminação das parcelas consideradas para o custo de produção. 138

Tabela D.0.3 - Estrutura de Custos.138

Tabela D.0.4 - Demonstração de resultados para o cenário de lama 1 e 2 sem aditivos, com as quantidades enviadas para aterro em 2021, e considerando que o carvão produzido é comercializado ao preço do carvão vegetal.....139

Tabela D.0.5 - Demonstração de resultados para o cenário de lama 1 com carvão de CDR e lama 2 sem aditivos, com as quantidades enviadas para aterro em 2021, e considerando que o carvão produzido é comercializado ao preço do carvão vegetal.140

Tabela D.0.6 - Demonstração de resultados para o cenário de lama 1 com biomassa e lama 2 sem aditivos, com as quantidades enviadas para aterro em 2021, e considerando que o carvão produzido é comercializado ao preço do carvão vegetal141

SIGLAS E ACRÓNIMOS

ATR	Autothermal Reforming
CDR	Combustível Derivado de Resíduos
CFC	Clorofluorocarbonetos
EPA	Environmental Protection Agency
HAP	Hazardous Air Pollutant
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PHC	Petroleum Hydrocarbon
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis

INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e Motivação

O consumo de energia tem vindo a aumentar continuamente ao longo dos tempos, fruto do crescimento populacional e da industrialização crescente. Em 2021, cerca de 77% da energia consumida no mundo foi proveniente de combustíveis fósseis, sendo urgente a inversão desta tendência.^[1] Atualmente há uma crescente preocupação relativamente à origem da energia que consumimos, uma vez que a energia de origem fóssil é a principal fonte de alterações climáticas, representando cerca de três quartos das emissões globais de gases de efeito estufa (GEE).

^[1] Assim, a necessidade de descarbonização dos combustíveis utilizados a nível mundial é evidente, focando-se esta transição energética no aumento do uso de fontes de energia renováveis, como a hídrica, solar e eólica, de forma que as emissões de CO₂ sejam reduzidas, mitigando-se assim os efeitos das mesmas. ^[2]

A par das emissões de gases, também a exploração excessiva de recursos representa uma preocupação na atualidade, havendo geração de resíduos que, não sendo reaproveitados, contribuem para uma economia não sustentável. É por isso importante haver um foco no tema da economia circular, conceito que assenta nas práticas de redução, reutilização, recuperação e reciclagem, de forma que estes resíduos possam ser transformados em produtos com valor acrescentado.^[3] Associado a este tema, o envio de resíduos, e em particular resíduos perigosos, para aterros terá tendência a ver os seus custos aumentados, de forma a desencorajar esta prática por parte das empresas, até que será, possivelmente, proibida.

A Eco-Oil – Tratamento de Águas Contaminadas, S.A. é uma empresa no setor da gestão de resíduos que recebe e trata resíduos e misturas de hidrocarbonetos gerados a bordo de navios-tanque (resíduos da convenção MARPOL anexos I e II), produzindo um fuel sustentável a partir da reciclagem dos mesmos. Dos resíduos recebidos pela empresa, a única fração que, atualmente, não é tratada ou reutilizada é a fração sólida, que corresponde a lamas ricas em hidrocarbonetos, que atualmente são enviadas para aterros especializados, tratando-se de um resíduo perigoso. Assim, pretende-se estudar uma alternativa através da qual este resíduo

possa ser transformado em produtos com valor acrescentado, e cujos custos sejam inferiores aos atualmente suportados pela Eco-Oil.

1.2 Caso de Estudo

A Eco-Oil – Tratamento de Águas Contaminadas, SA iniciou a sua atividade em 2001, tendo sido criada com o propósito de dar assistência aos navios-tanque endereçados ao estaleiro da Lisnave, na Mitrena, em Setúbal. Os resíduos gerados a bordo passariam então a ser encaminhados para as instalações da Eco-Oil, onde seriam tratados, permitindo assim que os navios entrassem em condições *gas-free* (isentos de gases combustíveis) no estaleiro, condição esta que é obrigatória para uma reparação segura dos mesmos, sem que para isso tivessem de sofrer desvios no trajeto, fruto da proximidade das duas instalações.

A Eco-Oil é o único operador de resíduos perigosos em Portugal com um terminal marítimo privado onde recebe os resíduos da convenção MARPOL anexo I (regulação para prevenção de poluição por óleo combustível) e anexo II (regulação para a prevenção de poluição por carga líquida nociva transportada a granel), estando licenciada para receber 373 000 toneladas anuais de resíduos industriais perigosos. Adicionalmente, recolhe também através de meios móveis, resíduos noutros terminais do porto de Setúbal. ^[4]

É a empresa portuguesa com maior capacidade instalada para tratamento de águas contaminadas com hidrocarbonetos, sendo esta capacidade de 1000 toneladas por dia.

Em 2017 arranca a nova refinaria de fuel, na qual é produzido um combustível industrial 100% reciclado, através da transformação dos hidrocarbonetos presentes nas águas contaminadas. Este fuel é energeticamente equivalente ao combustível tradicional, mas com emissões de gases poluentes muito menores. O seu mercado é nacional, sendo fornecido a fábricas em diversos setores, como o alimentar, do papel e cimenteiras, havendo também trabalho com distribuidores, sendo o destino final, nessas situações, desconhecido à Eco-Oil.

O processo de produção passa pela separação do resíduo em três fases distintas: uma aquosa, uma sólida, e uma oleosa. A primeira é tratada através de um processo aprovado e licenciado, garantindo a sua inocuidade, para ser devolvida ao rio Sado. Os resíduos sólidos, ou sedimentos, são separados e enviados para aterros especializados. A fração oleosa é recuperada e representa assim a matéria-prima do processo. A capacidade de produção de fuelóleo instalada é 35 000 toneladas.

O combustível produzido, denominado *EcoGreen Power*, foi certificado pelo ISCC Plus (*International Sustainability Carbon Certification*) em 2022, sendo atualmente o único fuelóleo

que reduz de forma comprovada as emissões de dióxido de carbono na indústria em 99,75% em relação ao combustível fóssil tradicional.^[6]

1.3 Objetivos

A presente dissertação visa o estudo da viabilidade de valorização das lamas ricas em hidrocarbonetos que atualmente são enviadas para aterro (fração sólida obtida da separação trifásica do resíduo recebido nas instalações), recorrendo a processos adequados ao fracionamento destas misturas heterogêneas. Os principais objetivos são:

1. Estudar a viabilidade do processo de Destilação Simultânea e Carbonização Hidrotérmica;
 - a. Estabelecer as condições nas quais ocorre o processo;
 - b. Aferir quais os produtos obtidos e com que rendimentos;
 - c. Caracterizar os produtos obtidos e estudar a sua valorização;
 - d. Avaliar a influência de aditivos (biomassa ou carvão de CDR) nos rendimentos de produtos e suas características;
2. Estudar a viabilidade económica do processo;
 - a. Perceber se o processo é viável para os cenários considerados;
 - b. Estudar os fatores críticos que podem comprometer esta viabilidade.

A tese está organizada em 6 capítulos, sendo este o primeiro:

Capítulo 1: Enquadramento, motivação e objetivos

Capítulo 2: Estado de arte

Capítulo 3: Métodos e Materiais

Capítulo 4: Resultados Obtidos e Discussão

Capítulo 5: Estudo de Viabilidade Económica

Capítulo 6: Conclusões e propostas de trabalho futuro

ESTADO DE ARTE

O fuel produzido pela Eco-Oil tem um mercado estabelecido e garantido na atualidade, no entanto, no contexto da transição energética, a incerteza do mercado dos combustíveis fósseis a médio-longo prazo torna-se mais acentuada, e apesar de o produto da Eco-Oil ser sustentável, não deixa de integrar o grupo dos combustíveis fósseis. Neste estudo procurou-se avaliar a oportunidade de produção de outros produtos que, tendo em vista a transição energética e as metas estabelecidas, tenham uma longevidade superior à do atualmente produzido.

Neste sentido, foi proposto o estudo da possibilidade de produção de hidrogénio a partir de duas matérias-primas possíveis: a fração oleosa do resíduo recebido pela Eco-Oil (que representa atualmente a matéria-prima do fuelóleo produzido nas instalações) ou o próprio *fuel*.

Foi também estudada a utilização da fração usada para produzir o *fuel oil*, num processo alternativo de reciclagem e valorização de lamas de hidrocarbonetos, de forma a reduzir ou mesmo eliminar a sua deposição em aterro, através do seu fracionamento em produtos gasosos, líquidos e sólidos, suscetíveis de valorização energética.

A discussão da viabilidade destes processos de valorização energética foi suportada por uma revisão extensa da literatura disponível e no caso do processamento das lamas de hidrocarbonetos foram ainda efetuados diversos ensaios laboratoriais para otimização das condições do processo e caracterização dos produtos obtidos.

2.1 Produção de Hidrogénio

A pesquisa inicial da presente dissertação focou-se então na produção, armazenamento e aplicações do hidrogénio, como produto alternativo ao fuelóleo correntemente comercializado pela Eco-Oil, de forma a salvaguardar a atividade da empresa no caso de o fuel atualmente produzido deixar de ter tanto valor e, consequentemente, tanto mercado.

No que toca ao armazenamento de hidrogénio, a forma mais comum é o armazenamento físico, tanto na forma de gás comprimido como hidrogénio liquefeito. Ambas as soluções implicam consumos energéticos muito elevados para comprimir/liquefazer o hidrogénio, estando sujeitos a fugas e a *boil-off*, respetivamente. No caso do hidrogénio comprimido, a essas desvantagens acresce o facto de que a densidade energética do hidrogénio gasoso é muito reduzida.

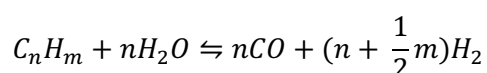
Como alternativa, surgiram formas de armazenamento químico, no qual o hidrogénio se liga quimicamente a certos materiais, sendo os principais os hidretos metálicos, as moléculas orgânicas líquidas e o amoníaco. O primeiro caso engloba diversos materiais, como metais elementares e ligas metálicas, com a capacidade de dissociar a molécula de hidrogénio e absorvê-la para o interior da sua estrutura cristalina. Esta absorção e a posterior libertação ocorrem à temperatura ambiente e pressão baixa, no entanto é necessário fornecer energia para libertar o hidrogénio. Apesar de já existirem instalações de escalas reduzidas, as principais desvantagens passam pelas cinéticas reacionais lentas, condutividade térmica baixa e os elevados custos. No caso das moléculas orgânicas líquidas, mais conhecidas como *Liquid Organic Hydrogen Carriers* ou *LOHCs*, estas correspondem a substâncias orgânicas que armazenam hidrogénio através da sua hidrogenação e posterior desidrogenação, sendo ambos os processos catalisados. Na hidrogenação há libertação de energia, e o oposto se verifica para a desidrogenação, sendo que estas reações são completamente reversíveis. Este método de armazenamento já é utilizado por algumas empresas, e tem como principal vantagem o facto de estes compostos terem composições semelhantes às da gasolina e do diesel, o que permite que, com algumas alterações, se possam usar as infraestruturas já existentes. Em contraste, as desvantagens passam pela elevada necessidade de energia para a separação do hidrogénio na desidrogenação. Finalmente, o amoníaco pode ser usado como transportador químico havendo também um passo de conversão (síntese do amoníaco) no qual é necessário que haja uma unidade de separação de ar para que se obtenha o azoto necessário, e um passo de reconversão, no qual o hidrogénio é separado do azoto, no fim do período de armazenamento necessário. À semelhança dos *LOHCs*, a reconversão do amoníaco requer elevadas quantidades de energia. Após um estudo comparativo de valores de CAPEX e de consumo de energia, concluiu-se que o amoníaco seria a opção mais viável economicamente, especialmente se o último passo fosse eliminado, usando-se o amoníaco diretamente, uma vez que isso representaria a eliminação do passo mais dispendioso, e o amoníaco tem um mercado já estabelecido. [6-11]

Todo o estudo que foi feito relativamente ao armazenamento do hidrogénio resultou na conclusão de que, para serem economicamente viáveis, estas alternativas teriam de ser implementadas em grande escala, não sendo uma possibilidade para o presente caso de estudo.

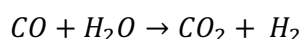
Relativamente aos métodos de produção de hidrogénio, os mais usados são a eletrólise da água, processo através do qual se obtém hidrogénio e oxigénio pela passagem de uma corrente elétrica na água, e o *steam reforming* de metano, que consiste na produção de hidrogénio e dióxido de carbono através da reação do metano com vapor de água. Tanto um como outro utilizam matérias-primas diferentes das pretendidas para o caso de estudo em questão. Para matérias-primas semelhantes às da Eco-Oil (resíduos oleosos ricos em hidrocarbonetos) os principais processos de produção de hidrogénio passam por *steam reforming*, oxidação parcial

e *autothermal reforming*. O *steam reforming* é uma tecnologia já madura, usada para produção de gás de síntese (hidrogénio e monóxido de carbono) a partir de *fuel*, tendo como vantagem o facto de produzir uma mistura com grandes concentrações de hidrogénio. Pelo contrário, tem a limitação de precisar de um reator de grande volume por causa da grande endotermicidade da reação, sendo o tempo de *startup* prolongado, e por isso é uma abordagem apropriada apenas para instalações de grande escala, que, como referido, não é o caso da Eco-Oil. As principais reações que ocorrem neste processo estão representadas nas equações 2.1 e 2.2. ^[13-15]

Equação 2.1 – Reação de *steam reforming*.

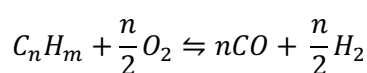


Equação 2.2 - *Water Gas Shift Reaction*.



A oxidação parcial consiste na produção de hidrogénio a partir de *fuel* e oxigénio em quantidades inferiores às estequiométricas, sendo que neste caso, ao contrário do anterior, a reação é bastante exotérmica, e por isso o tempo de iniciação é reduzido, tornando esta opção viável para escalas reduzidas. No entanto a concentração de hidrogénio no produto gasoso formado é bastante inferior, e a probabilidade de formação de coque é superior, o que torna esta opção pouco atrativa. ^[15]

Equação 2.3 - Reação geral de oxidação parcial.



Como alternativa surge a opção do *autothermal reforming* (ATR), que consiste numa combinação dos dois processos anteriores, que, como o nome indica, não requer fontes de calor externas, uma vez que, sendo a oxidação parcial bastante exotérmica, fornece o calor necessário para o *steam reforming*. Esta grande vantagem e o facto de se conseguirem atingir concentrações de hidrogénio superiores às possíveis de atingir pela oxidação parcial tornam esta alternativa aplicável a escalas reduzidas, atingindo-se eficiências relativamente altas. Adicionalmente, a presença de água e oxigénio no reator fazem com que a probabilidade de formação de coque diminua. O produto formado pode atingir cerca de 50-60% de hidrogénio, sendo estes valores máximos atingidos a uma temperatura de cerca de 750°C, ocorrendo formação simultânea de dióxido e monóxido de carbono e ainda metano. ^[16]

Foi ainda considerada a possibilidade de gaseificação como processo de produção de hidrogénio, sendo este um processo dispendioso em termos energéticos uma vez que ocorre a temperaturas elevadas e pressões moderadas. ^[17] É referido na literatura que este processo é mais adequado para grandes escalas, sendo que foi contactada a empresa TRI – *Thermochemical Recovery International*, uma das empresas de referência para processos desta natureza, tendo resultado deste contacto a confirmação de que seria potencialmente possível utilizar a sua tecnologia para este tipo de matérias-primas, no entanto a capacidade mínima que torna o processo economicamente viável seria de cerca de 500 toneladas por dia, valor bastante superior ao pretendido (cerca de 85 ton/dia), tendo por isso sido esta opção descartada.

Foi então feita uma pesquisa mais aprofundada sobre o processo de *autothermal reforming* para produção de hidrogénio de forma a averiguar se se aplicava ao caso de estudo, sendo o principal foco as escalas reduzidas e a matéria-prima. Como referido acima, é mencionada por diversas fontes a viabilidade de aplicação de *autothermal reforming* em escalas reduzidas, no entanto são poucos os exemplos concretos dessa aplicação. A pesquisa realizada resultou em algumas empresas que utilizam este processo, no entanto na maioria dos casos não é feita referência à escala do processo ou à capacidade instalada, e em muitos dos casos a matéria-prima utilizada não é a mesma. De forma a responder às necessidades de escalas reduzidas, e tendo em conta a falta de informação de instalações existentes com este processo a escalas semelhantes às da Eco-Oil, surgiram alguns documentos relativos a reatores de ATR para uso *on-board*, isto é, a produção de hidrogénio é feita a bordo de um carro, onde depois é utilizado como combustível para *fuel cells*, sendo estes carros movidos a hidrogénio, colmatando assim a necessidade de armazenamento do hidrogénio, que, como mencionado, não é um tema simples. Desta forma, sendo para aplicação *on-board*, as dimensões do reator são necessariamente reduzidas. Existem vários documentos referentes a ensaios feitos em reatores deste tipo, em particular com reatores ATR 12 e 14 (modelos mais recentes) da empresa *Forschungszentrum Jülich*, que tem vindo a desenvolver este modelo nos últimos 15 anos, considerando-se que o ATR 14 será a última versão, mas não havendo indícios de que tenha sido comercializado à data da pesquisa, pelo que não serão apresentados valores de CAPEX. ^[18,19,20] Um dos estudos feitos ao ATR 12 apresenta valores de consumo de matéria-prima (no caso, diesel) correspondentes a 22 toneladas por ano, sendo produzidas cerca de 135 toneladas por ano da mistura gasosa de hidrogénio (27,4% v/v da mistura), monóxido e dióxido de carbono, e água, sendo estes os valores máximos possíveis de atingir para este reator. Atualmente a Eco-Oil recebe cerca de 30 000 toneladas anuais de hidrocarbonetos, pelo que estes valores seriam bastante reduzidos para o caso de estudo. Adicionalmente, a alimentação deste reator não pode ter níveis muito elevados de enxofre, sendo o valor de 1ppm (m/m) referido num dos documentos. O *fuel* produzido na Eco-Oil contém cerca de 0,5-0,6% de enxofre, pelo que a fração oleosa que serviria de matéria-prima teria, no mínimo, essa percentagem de enxofre, e por isso seria necessário um passo adicional para a sua redução, o que representaria custos adicionais.

Para além de empresas que utilizem este processo, a pesquisa resultou também em alguns artigos de ensaios feitos à escala laboratorial para testar não só o processo em si como versatilidade de matérias-primas que podem ser utilizadas, sendo testado diesel, *jet fuel* e gasolina, e mostrando os reatores capacidade de adaptabilidade a estas variações. Assim, foi considerado que o reator seria adaptável à matéria-prima em questão.

Depois da produção e armazenamento do hidrogénio, outra questão relevante seria a do destino final do mesmo. As opções estudadas foram a produção de amoníaco, metanol e combustíveis sintéticos, com especial foco nos combustíveis sintéticos dado o enquadramento da atividade da Eco-Oil. Para a produção de combustíveis sintéticos o processo teria início com uma etapa de ATR, já referida anteriormente, através da qual se produziria gás de síntese a partir do resíduo, água e ar. Como já foi mencionado, os níveis de enxofre no resíduo não podem ser muito elevados à entrada do *reformer*, pelo que seria necessário um primeiro passo adicional, para a dessulfurização do resíduo. Após a passagem por uma etapa de *syngas cleanup*, esta mistura gasosa seria alimentada a um reator de Fischer Tropsch, no qual ocorreria a produção de um crude sintético que, após uma última etapa de fuel upgrading, originaria frações semelhantes ao combustível desejado (diesel, gasolina, etc.). Caso a razão hidrogénio/carbono não fosse suficientemente elevada para a produção do combustível sintético desejado, poder-se-ia adicionar uma etapa de eletrólise da água que produziria hidrogénio, alimentando o mesmo ao reator de Fischer Tropsch.

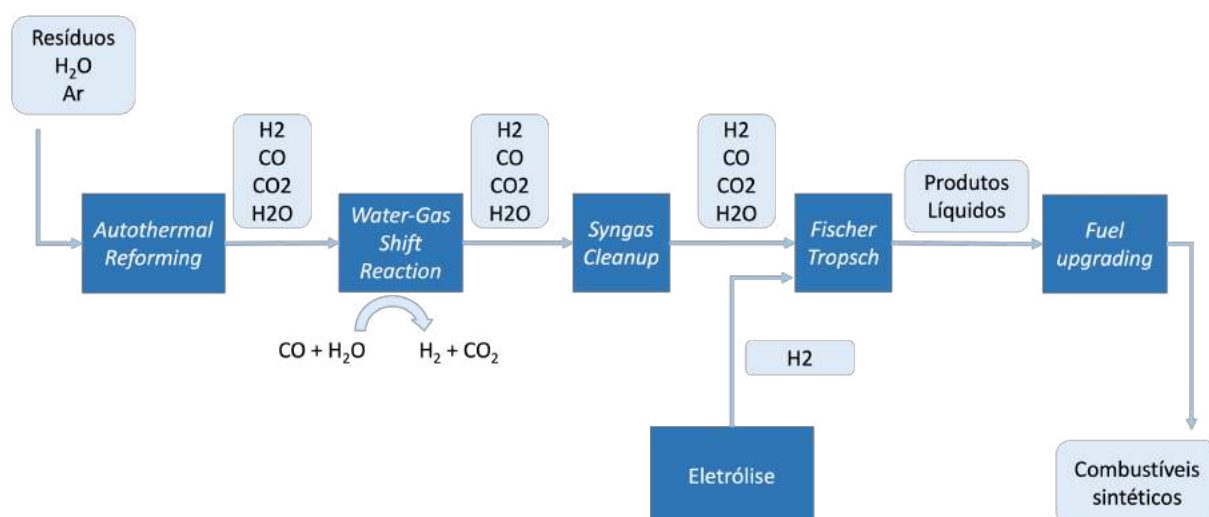


Figura 2.1 - Esquema sugerido de produção de combustíveis sintéticos a partir de resíduos oleosos.

Tendo em vista esta opção, foi estudado o tipo de reator que se adequaria melhor às limitações e necessidades do caso de estudo, tendo-se chegado à conclusão que os reatores com microcanais (ou micro reatores) fazem com que se atinja uma economia de escala com escalas muito mais reduzidas do que é comum, e são normalmente modulares, sendo por isso possível acrescentar reatores em série de forma a atingir uma escala maior, se necessário, sendo por isso fácil de adaptar às necessidades de cada instalação. Ao pesquisar empresas que utilizassem esta tecnologia em escalas reduzidas surgiram a *Velocys* e a *INERATEC*. A última tem módulos com 3 500 toneladas anuais de capacidade de produção desde 2021, estando previsto um módulo com 35 000 toneladas/ano para 2025, capacidade próxima do objetivo de produção da Eco-Oil. ^[21-23]

Apesar da falta de informação encontrada relativamente a custos de investimento e operacionais destas tecnologias, o processo proposto acima é bastante complexo e tem diversas etapas, o que representaria certamente um custo elevado. Tendo em conta as características da empresa em questão, para o caso da Eco-Oil o objetivo passa por ter uma tecnologia simples, com custos reduzidos, e uma conversão elevada, pelo que também esta opção foi abandonada.

2.2 Produção de *jet fuel*

Foi então de seguida proposto o estudo da possibilidade de produção de um combustível semelhante ao *jet fuel*, uma vez que a substituição destes combustíveis não está tão emi-nente como a dos combustíveis rodoviários, sendo considerado o setor dos transportes mais difícil de descarbonizar. ^[5] O processo proposto passaria pela pirólise do resíduo, seguida de um tratamento para remoção de enxofre, e posterior refinação para obtenção de uma fração semelhante ao *jet fuel*. Com esta proposta surgiram novas limitações e problemas, sendo um deles, novamente, a questão da escala possível implementar na Eco-Oil, mas desta vez também o facto de a pirólise originar três frações (uma líquida oleosa, uma gasosa e ainda uma sólida) e a necessidade de rentabilizar todas elas, para que processo seja economicamente viável, e para que haja um aproveitamento total dos produtos e redução de produção de resíduos, de forma a contribuir para uma economia circular.

A pirólise consiste na conversão dos resíduos oleosos em produtos de valor acrescentado (originando uma fração líquida oleosa, um gás e um resíduo sólido) a temperaturas elevadas e em condições anaeróbias (ausência de oxigénio), podendo ser térmica ou catalítica. Na pirólise catalítica a temperatura de reação é normalmente mais reduzida, reduzindo-se assim o consumo de energia, e o rendimento ou características dos produtos pretendidos podem ser melhorados. Os tipos de catalisadores usados incluem zeólitos e compostos metálicos.

A fração oleosa obtida é normalmente caracterizada relativamente ao seu conteúdo de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, sendo desejável que os saturados e aromáticos representem a maior porção. Os principais componentes da fração gasosa são o hidrogénio, o monóxido e dióxido de carbono, e hidrocarbonetos com 1 a 2 carbonos. Já a fração sólida é rica em carbono, e contém ainda enxofre e metais pesados, entre outros compostos. ^[24] O produto de principal interesse é normalmente a fração oleosa, uma vez que a partir desta é possível obter frações semelhantes aos combustíveis fósseis (diesel, gasolina, *jet*). A fração gasosa é quase sempre utilizada como combustível semelhante ao gás de síntese tanto para uso no próprio processo para fornecer calor para a pirólise, como para uso em caldeiras ou fornalhas. ^[24,25,26,15,27,9] Já a fração sólida, pode ter diversas aplicações consoante a sua composição e as suas características. Alguns exemplos passam pelo seu uso como combustível sólido (no caso de ter um poder calorífico elevado), como adsorvente (para tratamento de águas residuais, por exemplo), para recuperação de ferro (muitas vezes tem um alto teor em Fe₂O₃), introdução nos solos (para melhorar o rácio carbono/azoto), como carvão ativado (para processos de desidratação de gases e tratamento de águas) ou ainda como material de construção (nos casos em que a composição é semelhante). ^[24,2,6,11,25,17,18,15,27,9]

Com este estudo surgiram então novas limitações, sendo a principal o facto de se obterem três produtos, que seria necessário valorizar, obtendo um valor superior ao do produto atualmente comercializado pela Eco-Oil, e garantindo que não se estaria a produzir mais desperdício e resíduos com este processo. Tendo em conta esta limitação, e as restantes já discutidas, o foco da tese sofreu nova alteração, passando a ser a valorização do resíduo sólido (lamas de hidrocarbonetos) atualmente enviado para aterros.

2.3 Gestão de Resíduos

A gestão de resíduos é de extrema importância, e tem vindo a ganhar crescente atenção uma vez que estes têm impactos não só a nível ambiental como também da saúde humana e animal. Estes impactos podem provir da produção de resíduos em si, mas também do uso e desperdício de recursos na sua produção, pelo que esta gestão se foca primeiramente na prevenção da produção de resíduos, e apenas quando esta não é uma opção viável, na reciclagem de resíduos, numa tentativa de dar continuidade ao ciclo de vida dos materiais, promovendo uma economia circular. Em casos extremos em que nenhuma das opções acima é implementável, a solução passa pela eliminação consciente dos resíduos em questão. Ao adotar esta estrutura hierárquica, garante-se que esta gestão é feita de forma sustentável, garantindo que os recursos naturais são usados de forma eficiente. ^[33]

A matéria-prima usada ao longo deste estudo é ela própria um resíduo perigoso, que atualmente é enviado para um aterro especializado. Na União Europeia, cerca de 2,2 mil milhões de toneladas de resíduos são geradas, no período de um ano. A tendência de enviar esses resíduos para aterro tem vindo a diminuir ao longo dos anos, tendo-se verificado que os 24% dos resíduos gerados que eram enviados para aterros em 2017, reduziram para 18% em 2020. ^[34] Esta redução está relacionada com a diretiva relativa à deposição de resíduos em aterros (Diretiva (UE) 2018/850), segundo a qual os países da União Europeia devem reduzir a quantidade de resíduos urbanos enviados para aterro.

O envio de resíduos perigosos para aterro não é de todo a opção ideal, uma vez que, para além de ter um custo associado, não resulta numa valorização material nem energética dos resíduos. Adicionalmente, apresenta impactos ambientais associados. Assim, esta opção deve ser encarada como último recurso, apenas para casos nos quais o resíduo em questão apresenta características que o tornam impossível de valorizar.

Neste trabalho é proposto um processo cujo principal objetivo é então a valorização de um resíduo perigoso (lamas de hidrocarbonetos), sendo que, ao longo do seu desenvolvimento surgiram oportunidades de incorporação de outros resíduos (o combustível usado como diluente ao longo dos ensaios, e o carvão de CDR utilizado como aditivo) no processo, tornando este num processo com matérias-primas compostas, quase na sua totalidade, por resíduos. Assim, para além de evitar o envio de resíduos perigosos para aterros, consegue valorizar

outros tipos de resíduos, alguns considerados também perigosos, dando-lhes um novo propósito, e melhorando o potencial de valorização das lamas.

2.4 Resíduos da indústria petrolífera

A indústria petrolífera gera grandes quantidades de resíduos nas suas atividades de exploração, extração e produção de petróleo, incluindo gases, compostos voláteis, não voláteis, águas residuais e resíduos sólidos.

No caso dos resíduos sólidos, estes são agregados de diversos materiais, como crude, emulsões, sólidos e lamas, e, caso sejam derramados, podem contaminar não só os solos como meios aquáticos. Os resíduos oleosos com densidades mais reduzidas podem flutuar à superfície de um corpo de água ou assentar à superfície, no solo, afetando as plantas e outros organismos fotossintéticos do meio em questão. Os resíduos de petróleo mais densos penetram o solo, causando contaminação do mesmo, reduzindo a sua porosidade, e podendo ainda contaminar águas subterrâneas. As águas contaminadas por hidrocarbonetos e outros resíduos orgânicos podem afetar de forma drástica a saúde humana e de outros seres vivos.

Os resíduos petrolíferos voláteis podem afetar a qualidade do ar, o que por sua vez afeta a saúde dos seres vivos expostos a essas emissões, que podem sofrer de alergias, vômitos e perturbações ao nível dos pulmões. Podem também levar a outros tipos de poluição atmosférica, como o *smog*.

A grande maioria destes resíduos são considerados perigosos devido às suas características, como a sua inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade, pelo que o seu armazenamento, transporte, descarte e tratamento inadequados podem afetar de forma severa o ambiente e os seres vivos que nele habitam. Mais de 100 mil locais no mundo estão categorizados como perigosos para organismos vivos, em particular para seres humanos, sendo que a grande maioria é devido à deposição de hidrocarbonetos não tratados.

Assim, a gestão de resíduos deve ser uma parte integral da operação de uma refinaria de petróleo, e a otimização da mesma permitirá minimizar os riscos para as pessoas, outros seres vivos e para o meio ambiente, tornando o uso de recursos mais eficiente e por vezes reduzindo também os custos. ^[35-38]

2.4.1 Tipos de resíduos

Resíduos de perfuração

As atividades de perfuração produzem grandes quantidades de resíduos recalcitrantes, que, segundo um estudo realizado em 2015, representam o segundo maior volume de resíduos produzidos, a seguir aos resultantes da exploração e produção petrolífera. Estes resíduos consistem numa pasta viscosa, cinzento-escura, maioritariamente constituída por lama de perfuração e partículas de rochas. ^[35]

Águas residuais

Nesta indústria há uma grande produção de águas residuais, uma vez que a água é usada nas refinarias em grandes quantidades, para diversos fins, como por exemplo para manter o balanço de água no vapor, para refrigeração e outras utilidades e em circuitos de água de emergência para combate a fogos. Adicionalmente, a água é consumida nos próprios processos e pode também ser consumida para fins de manutenção. Ora, uma vez que a água não integra o produto final nestes processos, estima-se que cerca de 80-90% da água fornecida a uma refinaria acabe por sair da mesma na forma de água residual.

Assim, as principais fontes de água residual nestas instalações são fluidos das perfurações, químicos de tratamentos de poços, águas de refrigeração, águas do processo, de lavagem e drenagem e ainda derrames e vazamentos, resultando isto numa mistura das várias correntes de água residual, contendo poluentes solúveis e insolúveis. ^[36]

Emissões de gases

É sabido que uma das maiores fontes de poluição associadas à indústria petrolífera é a emissão de uma grande variedade de gases poluentes que ocorre durante todo o processo de exploração e produção. Alguns exemplos destes gases são os compostos orgânicos voláteis (VOCs), os óxidos nítricos e sulfúricos (NO_x e SO_x), o sulfeto de hidrogénio (H_2S), hidrocarbonetos diversos (como o metano), dióxido de carbono, e ainda alguns gases de hidrocarbonetos halogenados (definidos como clorofluorocarbonetos -CFCs- que destroem a camada de ozono).

Estas emissões podem ser resultantes tanto do processo de produção de petróleo, como de processos de exploração ou combustão, podendo ainda resultar de fugas. No entanto, as principais fontes de emissão são as *flares*, os gases resultantes da queima de combustível na refinaria (por exemplo, para produção de eletricidade), fugas em equipamentos, e emissões resultantes de transferências de e para tanques de armazenamento. Um estudo de 2013 indica que a produção de energia para os vários processos da instalação é responsável por, tipicamente, mais de 60% das emissões da refinaria. Adicionalmente, segundo a EPA (*Environmental Protection Agency*), as fugas individuais em equipamentos, apesar de normalmente pequenas, são a maior fonte de emissões de VOCs e outros poluentes atmosféricos, não só em refinarias, mas também em fábricas de químicos. ^[36]

Resíduos sólidos

De forma geral, os resíduos sólidos de uma refinaria incluem lamas oleosas e não oleosas, solos contaminados, catalisadores usados e cinzas de incineração, sendo que, dos resíduos sólidos gerados numa instalação deste tipo, cerca de 80% são considerados perigosos, por conterem compostos orgânicos tóxicos e metais pesados.

O uso de catalisadores aumentou com o crescimento das indústrias de refinação, o que fez com que uma maior quantidade de resíduos perigosos fosse gerada, estando incluídos nesta categoria os catalisadores, depois de usados. Existem métodos de recuperação de catalisadores usados, como por exemplo a extração sólido-líquido e líquido-líquido, no entanto são processos complexos e dispendiosos.

Nos Estados Unidos, cada refinaria gera, em média, 30 000 toneladas anuais de lamas oleosas. Estas lamas podem provir de atividades de tratamento de efluentes, do fundo de tanques de armazenamento, da limpeza de equipamentos, entre outras atividades. São consideradas resíduos perigosos, devido à presença de grandes quantidades de variados hidrocarbonetos e metais pesados, e apresentam aspetos físicos e composições distintas umas das outras.
[35,36]

Emissão de odores

Numa refinaria, os odores são, na sua grande maioria, provenientes de compostos sulfurados, azotados e hidrocarbonetos, e têm como principais fontes o armazenamento, esgotos, separação trifásica de óleo, água e sólidos, tratamentos biológicos e *flares*. Para este problema existem diferentes abordagens, entre elas as medições instrumentais, métodos sensoriais e painéis de odor.
[36]

2.4.2 Efeitos destes resíduos

Como já referido, estes resíduos são, na sua maioria, considerados perigosos, afetando não só o meio ambiente como a saúde de seres humanos e outros.

Na saúde humana

Nos seres humanos, estes resíduos podem causar problemas ao nível do sistema respiratório, abortos espontâneos e infertilidade nas mulheres, defeitos de nascença, erupções cutâneas, leucemia infantil, e aumentam a probabilidade de problemas carcinogénicos e mutagénicos.
[37]

No solo

A poluição dos solos pode ser resultante tanto da deposição propositada como de derrames acidentais de tanques ou tubagens. A presença dos compostos que constituem os resíduos nos solos pode causar infertilidade no caso de solos para agricultura, anteriormente férteis. Um exemplo de solos potencialmente sujeitos a estes efeitos é o caso de terrenos de agrícolas próximos de autoestradas, que correm o perigo de ser afetados por derrames acidentais

no transporte de produtos petrolíferos, à semelhança dos terrenos próximos de aterros, que podem ser afetados através de infiltrações dos resíduos aí depositados, passando para solos circundantes. ^[37]

Nos ecossistemas aquáticos

No caso dos ecossistemas aquáticos, estes resíduos podem causar poluição marinha, contaminação de áreas piscatórias e também de fontes de água potável. Adicionalmente, na eventualidade de ocorrerem infiltrações dos resíduos nos solos, também as águas subterrâneas podem ser afetadas.

Há relatos de que a exposição de peixes a hidrocarbonetos de resíduos de petróleo afeta a sua produção de ovos, para além do seu normal crescimento. A exposição a estes compostos afeta também o zooplâncton, quando expostos por longos períodos. ^[37]

2.5 Tratamento e valorização de lamas oleosas

As lamas ricas em hidrocarbonetos são um dos resíduos sólidos mais gerados na indústria petrolífera, estimando-se que por cada 1000 toneladas de petróleo produzido, sejam formadas 5 toneladas destas lamas. ^[39,40]

Consistem numa emulsão complexa composta por diversos hidrocarbonetos de petróleo (PHCs), água, metais pesados e ainda algumas partículas sólidas, sendo que, por terem metais pesados e outros compostos na sua composição, podem ter um impacto negativo no meio ambiente, e também na saúde humana. São então consideradas resíduos perigosos em muitos países. Têm composições químicas diversas e propriedades físicas variáveis, como a densidade e viscosidade, pelo que não se pode assumir que uma lama tenha as mesmas propriedades de uma outra, recolhida no mesmo local, mas em momentos diferentes, ou ao mesmo tempo, mas em locais distintos. A tabela 2.1 resume algumas composições imediatas de lamas ricas em hidrocarbonetos existentes da literatura.

Tabela 2.1 - Composição imediata de lamas ricas em hidrocarbonetos presentes na literatura. (parte 1/2)

Referência	Origem das lamas	Teor de humidade (%m/m)	Teor de hidrocarbonetos voláteis (% m/m)	Teor de cinzas (% m/m)	Carbono fixo (% m/m)
41	Tratamento de resíduos de processos de refinação	22,73 (bs)	51,50 (bs)	17,06 (bs)	8,71 (bs)
42	Fundo de tanque	41	-	-	-
43	Tratamento de resíduos de processos de refinação	9,0 (cr)	-	1,4 (cr)	-
44	Fundo de tanques	33,4	69,3 (cr)	21,2 (cr)	-
44	Fundo de tanques	32,2	95 (cr)	1,3 (cr)	-
45	Origens variadas	18,10 – 57,30	-	-	-
46	Lamas de esgoto após tratamento	62,67 (cr)	21,51 (cr)	8,59 (cr)	7,23 (cr)
47	Limpeza de tanques	9,8 (bs)	94,8 (bssc)	1,3 (bs)	5,2 (bssc)
47	Lama após tratamento físico para extração de óleo	4,4 (bs)	98,1 (bssc)	39,1 (bs)	1,9 (bssc)
48	Não especificado	10,64 (cr)	21,03 (cr)	65,27 (cr)	3,06 (cr)
49	Processamento de aço	32,64 (cr)	73,98 (bs)	16,67 (bs)	9,35 (bs)
50	Limpeza de tanques	20-25	-	45	-
51	Plataforma de produção de petróleo <i>offshore</i>	31,03	65,86	1,67	1,44
52	Fundo de tanque	34,27	40,73	14,5	-
53	Campo de petróleo	26,55 (cr)	51,19 (bs)	42,27 (cr)	2,17 (cr)
54	Limpeza de tanques	16,95	28,94	51,99	2,12
55	Fundo de tanque	3 (bs)	50,2 (bs)	22,2 (bs)	24,6 (bs)

Tabela 2.2 - Composição imediata de lamas ricas em hidrocarbonetos presentes na literatura. (parte 2/2)

Referência	Origem das lamas	Teor de humidade (%m/m)	Teor de hidrocarbonetos voláteis (% m/m)	Teor de cinzas (% m/m)	Carbono fixo (% m/m)
56	Refinaria	3,77 (bs)	53,25 (bs)	34,25 (bs)	8,73 (bs)
57	Refinaria	21,41 (cr)	63,33	3,78	11,84
58	Fundo de tanque	19,54 (bs)	49,76 (bs)	48,53 (bs)	1,71 (bs)
59	Fundo de tanque	1,51 (bs)	36,02 (bs)	60,87 (bs)	1,60 (bs)
60	Não especificado	1,51 (cr)	21,73 (cr)	72,40 (bs)	4,27 (cr)
61	Fundo de tanque	-	41,3 (cr)	26,4 (cr)	32,3 (cr)
62	Plataforma de produção de petróleo <i>offshore</i>	31,03	65,86	1,67	1,44
63	Fundo de tanque	0 (bs)	51,74 (bs)	42,82 (bs)	5,44 (bs)
64	Refinaria	61,4	-	-	-
65	Não especificado	54,40 (cr)	26,35 (cr)	19,04 (cr)	0,21 (cr)

Legenda: Bs- base seca; Bssc- base seca sem cinza; Cr- como recebida.

A geração destes resíduos na indústria petrolífera pode ser proveniente de múltiplas atividades, sendo elas a exploração, produção, transporte, armazenamento e refinação do crude, e as quantidades geradas têm vindo a aumentar, o que faz com que o seu tratamento eficaz tenha vindo a ganhar uma crescente atenção.

Uma vez que são considerados resíduos perigosos, o seu descarte impróprio ou processamento insuficiente pode representar uma grande ameaça para o ambiente e também para a saúde humana. Este facto, aliado ao de terem na sua constituição substâncias petrolíferas de interesse, fazem com que estas lamas tenham um grande potencial e valor, havendo por isso todo o interesse em reciclá-las, reduzindo assim o seu impacto ambiental, e obtendo produtos de valor acrescentado. No entanto, a sua natureza recalcitrante, aliada à variabilidade da matéria-prima, torna difícil a descoberta de tecnologias que arranjem um bom equilíbrio entre

conseguir tratar lamas com diversas características e satisfazer regulamentações ambientais, tentando sempre reduzir os custos do processo. [39-40]

A estratégia para gerir estes resíduos deve sempre passar pela implementação de tecnologias que, primeiramente, contribuam para a redução de produção de lamas na indústria petrolífera. Em segundo lugar, devem ser desenvolvidas tecnologias para a recuperação e reciclagem dos compostos de interesse contidos nessas lamas, e apenas para quando a valorização deste resíduo não é uma opção, deve haver também opções de descarte, o menos poluente possível.

A primeira consideração aquando do manuseamento de lamas deste tipo, com vista à sua valorização, deve ser a maximização da recuperação de hidrocarbonetos.

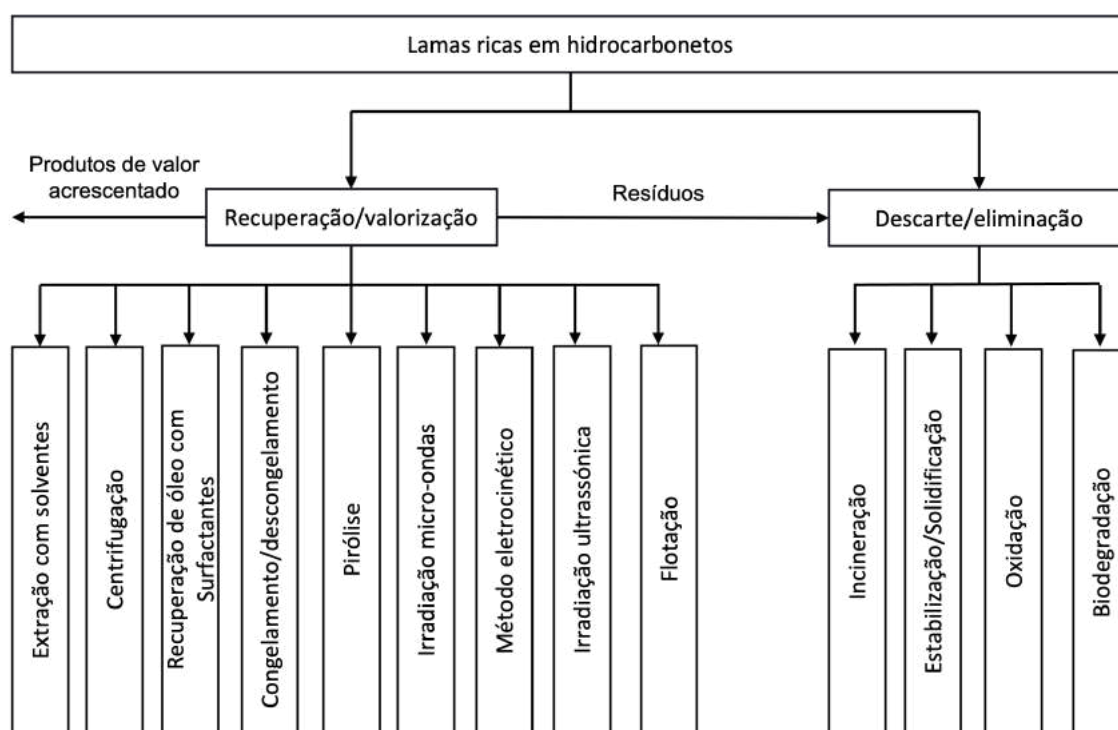


Figura 2.2 - Esquema resumo de processos de valorização e descarte de lamas ricas em hidrocarbonetos. Adaptado de [39]

A figura 2.2 representa os principais métodos de valorização e descarte de lamas ricas em hidrocarbonetos existentes até à data.

As tecnologias de eliminação ou descarte das lamas oleosas conhecidas atualmente incluem a incineração, solidificação, tratamento de oxidação e biológico.

Incineração

A incineração utiliza a inflamabilidade do crude presente nas lamas para proceder à sua combustão completa, na presença de combustíveis auxiliares e ar em excesso, e é amplamente utilizada em grandes escalas para o tratamento de lamas em refinarias. Através deste processo gera-se energia na forma de calor, que pode ser utilizada noutros processos ou para geração de eletricidade. Os gases e poeiras formados na incineração podem, após tratamento adequado, ser descartados de acordo com as normas relativas a esses processos.

Apesar de este processo ser utilizado em vários países, apresenta várias limitações. O teor de água da lama tem bastante impacto nos custos associados à sua incineração, uma vez que, se este valor for muito elevado, é necessário um pré-tratamento de desidratação do resíduo, o que representa custos de investimento e operacionais. Adicionalmente, é necessário um combustível auxiliar, que representa também ele um custo adicional neste processo. A emissão de poluentes e a combustão incompleta podem também representar limitações deste processo a nível ambiental, limitações às quais se acrescenta o facto de os resíduos resultantes deste processo (isto é, o que sobra após a combustão) terem de passar por um tratamento adicional, visto tratar-se de resíduos perigosos. De modo geral, as lamas contêm grandes quantidades de constituintes perigosos e resistentes à combustão, o que ajuda a que a incineração requeira elevados custos de investimento e também operacionais. ^[39-40]

Estabilização/Solidificação

A estabilização/solidificação é uma técnica para tratamento de resíduos com uma duração e custos relativamente reduzidos. O seu objetivo é imobilizar os contaminantes presentes no resíduo através da sua conversão em formas menos solúveis ou com menos toxicidade (estabilização), e também encapsulá-las recorrendo à criação de uma matriz estruturalmente estável (solidificação). Para o efeito, é feita a adição de alguns agentes de cura de forma a estabilizar as lamas e solidificar as substâncias perigosas nelas presentes, num substrato inerte.

Esta técnica é muito usada para resíduos inorgânicos, sendo menos compatível com resíduos orgânicos. Apesar disso, é utilizada para a imobilização de contaminantes orgânicos e inorgânicos, com a vantagem de que é possível imobilizar também alguns metais pesados perigosos presentes nas lamas.

É um método que mostra alguma eficácia na imobilização de contaminantes, tornando as lamas solidificadas mais fáceis de transportar, e menos perigosas para o ambiente e para a saúde humana, no entanto, pouco se sabe sobre a força física destas lamas tratadas, havendo também pouca informação sobre os custos relativos ao tratamento de grandes volumes de lamas. Ao facto desvantajoso de ser necessária uma grande extensão de solo para a solidificação e de não consistir num processo de reciclagem do resíduo, mas sim de descarte, acresce o perigo de derrame, que facilmente causaria poluição secundária do solo e águas subterrâneas. Por estas e outras razões, é uma tecnologia que está a cair em desuso. ^[39-40]

Oxidação

O método da oxidação é utilizado para a degradação de múltiplos contaminantes orgânicos, principalmente hidrocarbonetos macromoleculares difíceis de degradar, transformando-os em substâncias com moléculas mais reduzidas e com pouca ou nenhuma toxicidade. O processo consiste na introdução de químicos reativos nos resíduos em questão, de forma a oxidar os compostos orgânicos dos mesmos, formando dióxido de carbono ou água, ou transformando-os noutras substâncias que não sejam perigosas, como por exemplo sais inorgânicos.

Foi provada por vários estudos a eficácia de degradação de PHCs e PAHs através da oxidação química, tendo este método começado recentemente a ser aplicado a lamas ricas em hidrocarbonetos. Para além dos químicos convencionais utilizados como agentes oxidantes, existem também alguns métodos de oxidação avançados, como o processo com água supercrítica.

De modo geral, este é um método com uma duração relativamente curta, apresentando também alguma insensibilidade a perturbações externas. Outra vantagem é que os produtos de reação são, normalmente, mais biodegradáveis do que a sua matéria-prima. Apesar disso, quando se tratam grandes volumes de lamas, podem ser necessárias grandes quantidades de reagentes, o que vai aumentar o custo do processo, bem como equipamentos especiais no caso dos métodos avançados de oxidação, fatores aos quais acresce a considerável necessidade energética. ^[39-40]

Tratamentos biológicos

As tecnologias de tratamento biológico usam as atividades metabólicas de micro-organismos, convertendo os hidrocarbonetos das lamas em dióxido de carbono e água, sendo que este processo sob condições naturais pode ser bastante demorado. ^[40]

Relativamente a tecnologias de valorização das lamas, algumas das mais conhecidas e utilizadas são a extração com solventes, o tratamento centrífugo, a recuperação de óleo melhorada por surfactantes, a irradiação ultrassónica e a pirólise.

Extração com solventes

Este é um método amplamente utilizado na remoção de compostos orgânicos voláteis e não voláteis de matrizes solo/água. A extração é feita através da mistura dos resíduos oleosos com solventes nas proporções adequadas, de forma a garantir total miscibilidade desses

compostos, rejeitando a água, partículas sólidas e impurezas. A mistura de solvente e óleo é depois destilada, de forma a recuperar o óleo.

Esta tecnologia é uma opção simples, mas eficiente, com duração relativamente curta e alta eficiência de recuperação que permite separar as lamas em hidrocarbonetos com potencial de valorização, e impurezas sólidas ou semissólidas, contribuindo para a redução do volume de lamas que terá de ser descartado. Apesar disso, o processo tem as suas desvantagens, que consistem maioritariamente no facto de ser necessário uma grande quantidade de solventes, que por vezes são muito voláteis (o que pode causar perdas de solvente) e também tóxicos, aumentando assim o custo do processo e os impactos ambientais associados ao mesmo. Adicionalmente, as lamas que resultam desta extração podem ter incorporado algumas quantidades residuais do solvente, o que pode ser uma fonte de poluição secundária. Posto isto, este é um processo que não é muito utilizado. ^[39-40]

Tratamento centrífugo

A centrifugação é uma tecnologia bastante aplicada ao tratamento deste tipo de resíduos, e consiste no uso de um equipamento com uma alta velocidade de rotação, gerando uma força centrífuga bastante intensa, que separa os componentes com base na sua densidade, num curto período. Assim, permite separar água, sólidos, óleos e misturas pastosas presentes nas lamas, uma vez que as suas densidades diferem umas das outras. Como forma de melhorar a *performance* deste processo, e reduzir o seu consumo energético, é comum a adição de um pré-tratamento que visa a reduzir a viscosidade da lama, e que pode consistir na adição de, por exemplo, solventes orgânicos, agentes desemulsificantes e químicos tensioativos.

A aplicação deste método tem sido limitada a escalas reduzidas devido aos custos elevados dos equipamentos, e ainda da possibilidade de a centrifugação causar problemas de ruído. Adicionalmente, a adição de agentes desemulsificantes e químicos tensioativos não só aumenta o custo do processo, mas também constitui um perigo para o ambiente. ^[39]

Recuperação de óleo melhorada por surfactantes

A remoção de poluentes orgânicos de matrizes sólidas com o auxílio de surfactantes é uma opção favorável em termos económicos e de duração, conseguindo tratar grandes volumes de resíduo. Apesar de terem sido relatados casos de sucesso da sua aplicação, a seleção do surfactante que se utiliza é de extrema importância, sendo importantes alguns fatores como a sua eficiência, custo, aceitação pública e regulatória, biodegradabilidade, os produtos que a sua degradação origina, a sua toxicidade e ainda a possibilidade de o reciclar. Destes fatores, o custo dos surfactantes pode ser o mais limitador nas suas aplicações comerciais, sendo que este pode ser reduzido através da recuperação do surfactante, do uso de substratos residuais ou com custos mais reduzidos, ou ainda através do aumento dos rendimentos. ^[39]

Irradiação ultrassônica

Esta tecnologia apresenta resultados que provam a sua eficiência na remoção de materiais adsorvidos em partículas sólidas, através da separação do sólido e líquido em suspensões com altas concentrações e da diminuição da estabilidade de emulsões água/óleo. É um tratamento que utiliza a colisão causada por vibrações, o efeito de cavitação e o calor gerado pelo campo de som para quebrar a emulsão das lamas. Este processo tem uma duração curta, é considerado “verde” uma vez que não causa poluição, nem poluição secundária, tem uma eficiência de recuperação significativa e uma vasta gama de aplicações. No entanto, não há muita informação sobre a sua aplicação a escalas maiores, estando ainda em fase de desenvolvimento, e por isso sendo utilizado principalmente à escala laboratorial. Adicionalmente, os custos dos equipamentos necessários e a sua manutenção podem representar fatores inibidores à sua aplicação à escala industrial. ^[39-40]

Pirólise

A pirólise consiste num processo de decomposição térmica que decorre a temperaturas elevadas e na ausência de oxigénio. Geralmente, o processo de pirólise inclui dois passos: a degradação dos compostos voláteis (que ocorre entre os 100-550°C), e a decomposição de minerais não voláteis. Através da pirólise de lamas ricas em hidrocarbonetos, estas moléculas “partem-se”, originando outras mais pequenas, sendo possível obter um produto líquido, que consiste em hidrocarbonetos com pesos moleculares inferiores aos dos hidrocarbonetos que constituem as lamas. Adicionalmente, obtém-se ainda um gás não condensável, e um produto sólido. O produto principal e de maior interesse pode variar consoante as condições operatórias, e, portanto, é possível manipular as mesmas consoante o objetivo do processo. ^[39,40,66]

Esta tecnologia tem sido alvo de muita atenção e pesquisa, tendo já sido implementada em grandes escalas, uma vez que tem um grande potencial para valorização dos resíduos em questão. ^[67] Existem na literatura diversos estudos relativamente às condições ótimas para a pirólise de resíduos oleosos, estando alguns resumidos na tabela 2.3, bem como alguns resultados relevantes desses ensaios. De notar que, nestes casos, a temperatura considerada ótima corresponde à temperatura à qual o rendimento de líquido foi maior. Os dados apresentados são referentes a pirólise térmica.

Tabela 2.3 - Resumo de alguns valores da literatura referentes a condições e resultados de pirólise de lamas oleosas.

Referência	[66]	[67]	[67]	[68]	[41]	[42]	[43]	[43]	[44]	[69]	[45]	[70]
Temperaturas testadas (°C)	400, 500, 600, 700	350, 450, 550	350, 450, 550	250, 300, 350, 450, 550, 650, 750, 850	400, 500, 600, 700, 800	500	600	600	500	400, 450, 500, 550, 600	200, 300, 400, 500	450, 550, 650, 750, 850
Temperatura ótima* (°C)	500	550	550	550	500	500	600	600	500	500	-	750
Velocidade de aquecimento (°C/min)	10	20	20	10	-	-	-	-	-	-	10	10
Tempo na temperatura final (min)	120	20	20	30	-	-	-	-	-	-	60	15, 30, 45, 60
Caudal gás inerte (mL/min)	300 (N ₂)	150 (N ₂)	150 (N ₂)	100 (N ₂)	150 (N ₂)	N ₂ , 2 mbar	200 (N ₂)	200 (N ₂)	200 (N ₂)	1000 (N ₂)	-	100 (N ₂)
% fração líquida (p/p)	22,09	-	-	19,93	76,6	70	60,1	68,5	-	71,2	-	76,84
% fração sólida (p/p)	67,91	-	-	-	11,3	5	16,6	5,9	-	14,4	-	3,55
% fração gasosa (p/p)	10	-	-	-	12,1	15	23,3	25,6	-	14,4	-	19,61
% enxofre na fração líquida (p/p)	-	1,67	1,97	-	2	0,029	-	-	-	0,90	-	-
% enxofre retido no sólido (p/p)	83,29	85,3	20	40	-	-	-	-	-	-	-	-

Na maioria dos casos relatados na literatura, a temperatura ótima para a obtenção do rendimento máximo de produto líquido rondou os 500 °C, e o gás inerte mais utilizado é o azoto. Os rendimentos da fração líquida obtida variam entre os 20 e os quase 80%, sendo este, na maioria dos casos, o produto principal. O produto sólido apresenta um rendimento que varia entre os 3,5 e os 67%, e o gasoso entre os 10 e os 25% (percentagem mássica). O teor de enxofre da fase líquida obtida não ultrapassa os 2%, enquanto o enxofre retido no sólido atinge os 85%.

Para além da pirólise térmica, é possível recorrer ao uso de aditivos, o que é também bastante relatado na literatura, e que permite que se atinja os rendimentos máximos a temperaturas mais reduzidas, em alguns casos, ou que se reduza o teor de enxofre e outros compostos indesejados noutros casos. No entanto, o presente trabalho irá incidir apenas na pirólise térmica.

Através deste processo é possível obter um produto líquido, que consiste numa fração oleosa e uma aquosa. A composição química do óleo de pirólise inclui compostos saturados, aromáticos, oxigenados e heterocíclicos, sendo este produto, em alguns casos, comparável a destilados de petróleo *low-grade* produzido em refinarias, e sendo por isso possível utilizá-lo em motores de combustão. O poder calorífico do produto líquido, bem como dos restantes produtos, pode ser superior ao da lama que os originou.

A presença de compostos indesejáveis nos produtos líquidos da pirólise é também um fator de extrema relevância, havendo por isso muita pesquisa relativamente aos compostos de enxofre, cloro, azoto e outros. Verificou-se que, com um aumento da temperatura, aumenta também a quantidade de enxofre presente na fração oleosa obtida, o que pode ser justificado pela volatilização de mais compostos com enxofre a temperaturas mais elevadas. Este resultado pode ser invertido com a adição de catalisadores na presença dos quais, em conjunto com a temperatura, o enxofre orgânico tende a decompor-se em enxofre gasoso, e por isso não permanece na fração oleosa.^[68] Relativamente ao azoto, as temperaturas mais altas também favorecem a sua migração para as fases oleosa e gasosa dos produtos da pirólise.^[41] Assim, recomenda-se que a temperatura da pirólise de lamas oleosas ronde os 550°C, temperatura que coincide com o máximo rendimento de produto líquido na maioria dos documentos referenciados.

Relativamente aos gases não condensáveis obtidos através deste processo, estes apresentam composições com potencial para serem utilizados como matéria-prima na produção de químicos, como o amoníaco, metanol e hidrogénio, podendo também, com base nos seus poderes caloríficos inferiores, ser utilizados como *syngas* (gás de síntese) para alimentar fornalhas e caldeiras, ou ainda como combustível auxiliar para o próprio sistema de pirólise.

Apesar do seu potencial para as aplicações enumeradas, é necessária a implementação de um passo de limpeza, uma vez que estes gases contêm elementos perigosos. Por volta dos 250-500°C verificou-se alguma formação de NH₃, e aos 500-800°C a quantidade de NH₃ formado é mais elevada, havendo também indícios da formação de HCN. Os principais compostos com enxofre presentes no gás são o H₂S, COS e SO₂, tendo sido relatada a ocorrência dos dois primeiros entre os 300 e os 600 °C, e do último aos 700°C. Foi ainda observado algum HCl e Cl₂ entre os 200 e os 600°C, e existem também quantidades consideráveis de VOCs.^[66]

O produto sólido obtido no processo de pirólise pode ter diversas aplicações dependendo da sua composição, sendo as principais: combustível sólido, adsorvente, catalisador, material de construção e recuperação de solo (para melhorar o rácio carbono/azoto). Pode ainda ser transformado em carvão ativado através de processos adicionais, para posterior utilização em tratamento de águas, por exemplo.^[66,71] Apesar das diversas aplicações potenciais

do produto sólido, muitas vezes este não tem qualidade suficiente para ser utilizado, devido à complexidade da sua composição, e à presença de contaminantes, como é o caso dos compostos de enxofre, metais pesados, e outros.^[72]

Ao comparar a incineração com a pirólise, a última apresenta quantidades mais reduzidas de emissões NO_x e SO_x , e tem ainda a vantagem de reter os metais pesados presentes nas lamas, no produto sólido, fazendo com que estes não interfiram então com a qualidade do produto líquido.

Uma das limitações deste processo é o facto de a sua implementação em grandes escalas ser restrita, uma vez que são necessários equipamentos relativamente complexos, e que os produtos obtidos nem sempre têm o valor económico necessário para equilibrar estes custos. Para além disso, é um processo muito endotérmico, o que se traduz num grande consumo energético, que por sua vez representa um aumento nos custos operacionais. No caso de as lamas terem um grande teor de água na sua composição, a estes custos já mencionados acresce o de uma fase preliminar de secagem das lamas, à qual estão associados custos de equipamentos e energéticos.^[39-40]

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Foram estudadas três amostras de lamas, diferindo entre si na origem. A primeira amostra consiste em lamas de hidrocarbonetos provenientes da separação trifásica existente na Eco-Oil, através da qual os resíduos recebidos são separados numa fase aquosa (que sofre tratamento e é posteriormente libertada no rio Sado), numa fase oleosa (que é utilizada para a produção do combustível sustentável comercializado pela empresa) e numa terceira fase, sólida, que atualmente é enviada para aterros especializados, e que é o foco desta tese. A segunda amostra é proveniente dos fundos de tanques de um navio. A terceira e última amostra é proveniente de uma separação de duas fases recentemente implementada na Eco-Oil, semelhante à anterior, mas que separa os resíduos em duas fases, ao invés de 3, sendo uma dessas fases o resíduo sólido (lamas).

Após recolhidas, as amostras foram transportadas para as instalações da Faculdade de Ciências e Tecnologias – Universidade Nova de Lisboa, tendo sido acomodadas em recipientes de plástico, e congeladas para manter as propriedades.

Na tabela 3.1 estão resumidas as características das três lamas diferentes, bem como o código de identificação que irá ser utilizado neste documento.

Tabela 3.1 - Identificação das amostras de lamas.

Identificação	L1	L2	L3
Receção	Abril 2023	Abril 2023	Junho 2023
Origem da lama	Separação trifásica de resíduos	Navio	Separação bifásica de resíduos
Aspeto			

Adicionalmente, a biomassa utilizada é da marca Gaporgal, e consiste em biomassa residual florestal, utilizada para produção de *pellets*, tendo sido caracterizada em simultâneo com as lamas. O carvão de CDR foi cedido pelo Andrei Longo (carvão feito no âmbito da sua tese de doutoramento, ainda por publicar) tendo sido feito a 425°C e lavado para remoção de cloro.

O líquido utilizado como dissolvente combustível consiste na fração oleosa que representa a matéria-prima do fuel produzido na Eco-Oil, e será mencionado como resíduo oleoso ao longo deste trabalho.

3.2 Destilação simultânea e carbonização hidrotérmica

Como alternativa aos processos de valorização de lamas de hidrocarbonetos mencionados acima, esta dissertação foca-se num processo novo, estudado em 2018 no âmbito de uma tese de doutoramento, denominado Destilação Simultânea e Carbonização Hidrotérmica (DS-CH).^[73] Este processo foi aplicado a misturas de lamas com um resíduo oleoso líquido e, em alguns casos, com biomassa ou carvão de CDR como aditivos. Os componentes voláteis das matérias-primas, incluindo a água, sofrem destilação, e os restantes componentes sofrem uma conversão hidrotérmica, originando carvões. Em comparação com a pirólise (um dos processos mais estudados de valorização destas lamas), este processo ocorre a temperaturas mais reduzidas, e ao incluir uma destilação, a água contida na mistura de lamas com aditivos acaba por ser removida, juntamente com outros elementos menos relevantes, obtendo-se um carvão mais rico em carbono, e, portanto, com maior valor. No caso da pirólise, os produtos formados ao longo do processo acabam por reagir entre si no período de arrefecimento, originando produtos diferentes dos formados inicialmente, como por exemplo compostos oxigenados na

fração líquida, o que não acontece tanto neste processo, uma vez que há uma separação dos gases não condensáveis e dos condensáveis, e do carvão, ao longo do processo, não permitindo que estes reajam entre si.

Assim foram feitos ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH), com base no trabalho realizado em 2018.^[73]

Foram realizados ensaios cuja matéria-prima era uma mistura de lamas com o resíduo oleoso utilizado na Eco-Oil para produzir o fuelóleo, e também ensaios com essa mesma mistura, e um aditivo: biomassa ou carvão de CDR. Estes aditivos criam um suporte para a lama de forma a dispersar e facilitar a quebra da emulsão que são as lamas, facilitando desta forma a libertação dos compostos voláteis, e ajudando também na diluição de alguns compostos indesejados, como o enxofre.

A razão lama:biomassa foi determinada através da mistura dos dois componentes, inicialmente numa proporção de 1:1, fazendo variar essa razão, até as lamas se desagregarem, e misturarem com a biomassa. A razão utilizada foi então 2:1 (lama:biomassa), tendo sido adotada a mesma razão para a mistura lama:carvão, estando o aspeto destas misturas representados na figura 3.1.



Figura 3.1 - Aspeto das misturas: a) lama/biomassa; b) lama/carvão CDR.

Inicialmente realizaram-se 3 ensaios com as lamas L1, nas seguintes condições:

1. DS-CH de uma mistura de lama e fração oleosa do resíduo, numa razão de 1:1
2. DS-CH de uma mistura de lama, biomassa, e fração oleosa do resíduo, numa razão de 1:1 da mistura sólida em relação à fração oleosa (mistura sólida constituída por lama e biomassa, numa razão de 2:1)

3. DS-CH de uma mistura de lama, carvão de CDR, e fração oleosa do resíduo, numa razão de 1:1 da mistura sólida em relação à fração oleosa (mistura sólida constituída por lama e carvão, numa razão de 2:1)

Foi também realizado um ensaio às lamas L2, nas condições do primeiro ensaio da lama L1 (uma mistura de lama e fração oleosa do resíduo, numa razão de 1:1).

A montagem utilizada nestes ensaios está representada na figura 3.2.



Figura 3.2 - Montagem utilizada para ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica.

Legenda: 1- manta de aquecimento; 2- balão de fundo redondo; 3- cabeça de destilação; 4- termómetro com adaptador; 5- condensador de *Liebig*; 6- alonga; 7- proveta; 8- banho de gelo.

Ao longo destes ensaios a temperatura foi controlada apenas na cabeça de destilação, ou seja, controlou-se a temperatura dos gases formados no balão, pelo que não se sabe quais as temperaturas atingidas no balão em si. Ao longo dos primeiros 5 ensaios, o balão mostrava sinais de ter fundido, tendo formado bolhas, e tendo acabado por partir o seu fundo no 5º ensaio. Assim, foi feita uma segunda montagem com o objetivo de controlar a temperatura no balão, para não só prevenir danos no equipamento, mas também perceber a que temperaturas se dão as reações.

Assim, a segunda montagem está representada na figura 3.3.



Figura 3.3 - 2ª montagem utilizada para ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica.

Nesta segunda montagem, a manta de aquecimento foi substituída por uma placa de aquecimento com um banho de areia no qual foi colocado o balão, bem como um termómetro, de forma a poder medir-se a temperatura da areia, que seria a temperatura do fundo do balão. O aquecimento foi muito demorado, e a areia não atingiu as temperaturas necessárias para o processo ocorrer, pelo que se substituiu a placa por uma manta de aquecimento, de forma a minimizar as perdas de calor através do recipiente com a areia. Ainda assim, a temperatura atingida não foi suficiente, e todo o processo de aquecimento foi muito lento. Adicionalmente, as temperaturas medida no fundo do balão, e no topo do mesmo (na cabeça de destilação) eram muito discrepantes, o que era indicativo de uma má transferência de calor, e de grandes perdas no balão.

Tendo estes resultados em vista, construiu-se uma terceira montagem, semelhante à primeira, mas com um termómetro entre a manta e o balão, de forma a medir a temperatura no fundo do balão, e construiu-se ainda um isolamento de lã de rocha com revestimento de alumínio, de forma a uniformizar a temperatura desde o fundo do balão até à cabeça de destilação. A terceira montagem está representada na figura 3.4.



Figura 3.4 - 3ª montagem utilizada para ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica.

Com esta nova montagem, repetiram-se os ensaios realizados com a primeira, de forma a poder comparar os resultados obtidos com cada uma, tendo sido concluído que a segunda seria mais vantajosa em termos de produtos obtidos, e não tendo ocorrido sobreaquecimento dos equipamentos. Assim, os resultados obtidos com a primeira montagem servem apenas de comparação, sendo a presente dissertação focada nos resultados da terceira montagem.

Em cada ensaio colocaram-se os sólidos e semi-sólidos (lama e biomassa/carvão) no balão de destilação, aos quais foi adicionada a fração oleosa do resíduo. Ligou-se a manta de aquecimento, dando-se início à destilação dos compostos voláteis. Após passagem por um condensador arrefecido por água, os gases condensáveis foram recolhidos numa proveta graduada, na qual, ao longo do ensaio, foi possível observar não só as diferentes frações que se formaram, como em que quantidades e a que temperatura (observando simultaneamente a proveta e o termómetro). O produto sólido deste processo ficou no balão de destilação, tendo sido recolhido no final da destilação. Todos os ensaios foram realizados em duplicado de forma a avaliar a replicabilidade dos mesmos. Os gases não condensáveis, foram recolhidos (apenas num ensaio) em sacos *Tedlar* que foram, no fim do ensaio, fechados e enviados para análise. A montagem utilizada para o ensaio com recolha de gases está representada na figura 3.5.



Figura 3.5 - Montagem utilizada no ensaio com recolha de gases.

Legenda: 1- manta de aquecimento; 2- balão de fundo redondo; 3- isolamento de lã de rocha e alumínio; 4- termómetro; 5- cabeça de destilação; 6- condensador de *Liebig*; 7- adaptador; 8- alonga de vácuo; 9- saco *Tedlar*; 10- *Erlenmeyer* com esmerilado para recolha de destilado; 11- banho de gelo.

Determinou-se o rendimento dos produtos líquidos e sólidos por gravimetria, e o rendimento dos produtos gasosos por diferença entre a massa inicial da amostra e a soma das massas dos produtos sólidos e líquidos. Este rendimento é expresso em percentagem mássica.

3.3 Caraterização das matérias-primas

As lamas foram caraterizadas quanto à sua composição imediata (teor de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas), composição elementar (C, H, N, S e O), composição mineral e ainda poder calorífico. A biomassa foi caraterizada de acordo com os mesmos parâmetros que as lamas. O carvão de CDR, como referido, foi produzido por um aluno de doutoramento, pelo que já estava caraterizado. A fração oleosa do resíduo foi caraterizada quanto ao seu poder calorífico superior e foi feita uma análise elementar.

3.4 Caraterização dos produtos

3.4.1 Produtos Líquidos

Os produtos líquidos dividem-se em duas fases, uma aquosa e uma orgânica. A primeira não foi caraterizada, tendo a segunda sido caraterizada quanto ao seu teor de enxofre, poder calorífico e ainda quanto à sua composição por Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama (GC-FID).

3.4.2 Produtos sólidos

Os produtos sólidos foram, à semelhança das matérias-primas, caraterizados quanto à sua composição imediata (teor de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas), composição elementar (C, H, N, S e O), composição mineral e poder calorífico.

3.4.3 Produtos gasosos

A caraterização dos produtos gasosos foi feita com um analisador de gases, abrangendo esta caraterização apenas o CH_4 , CO_2 , CO , O_2 e H_2S .

3.5 Valorização dos Produtos

3.5.1 Dessulfurização das frações orgânicas

O teor de enxofre dos destilados é de extrema importância, uma vez que a sua valorização estará assente no seu uso como combustível líquido, ou para *blending* com outros combustíveis, que, como se sabe, têm de estar dentro das especificações estabelecidas por lei, nas quais se inclui o teor máximo de enxofre que podem apresentar. Assim, foram realizados ensaios de dessulfurização.

Estes ensaios foram realizados com cabos elétricos que foram descarnados, sobrando apenas o fio de cobre no seu interior. Num primeiro ensaio tentou-se replicar os ensaios referidos anteriormente, colocando o fio de cobre não só no balão, juntamente com a lama e o resíduo, mas também na alonga situada depois do condensador. A figura 3.6 representa a montagem descrita.



Figura 3.6 - Montagem do ensaio de dessulfurização com fio de cobre no balão e alonga.

Foi também realizado um ensaio de dessulfurização utilizando a mesma montagem já descrita, mas desta vez com fio de cobre na cabeça de destilação, para estudar o seu efeito de dessulfurização quando em contacto apenas com os gases formados no balão, e não com a lama em si (no balão) e os gases não condensáveis e líquidos destilados (na alonga), como no caso do ensaio anterior. A montagem está representada na figura 3.7.



Figura 3.7 - Montagem do ensaio de dessulfurização com fio de cobre na cabeça de destilação.

Para além destes primeiros ensaios, foram realizados também outros dois, desta vez com o objetivo de testar o potencial de dessulfurização das frações orgânicas obtidas como passo posterior ao processo de DS-CH. Assim, foram testadas duas condições: dessulfurização à temperatura ambiente, e com aquecimento. Para as primeiras condições, colocou-se fio de cobre com cerca de 10mL de fração orgânica num frasco, e deixou-se de um dia para o outro. No caso do ensaio com aquecimento utilizou-se a mesma quantidade de destilado (10mL), e a montagem utilizada está representada na figura 3.8.



Figura 3.8 - Montagem de ensaio de dessulfurização com aquecimento.

Neste ensaio foi circulada água no condensador de forma a condensar os gases formados pelo aquecimento do balão através de uma manta de aquecimento, de forma a não se perder destilado, e foram adicionados fios de cobre pelo topo do condensador até que estes deixassem de mudar de cor, pesando-se a quantidade de cobre introduzido. O ensaio terminou quando o fio de cobre introduzido manteve a sua cor original. De forma a avaliar o poder de dessulfurização do cobre, as frações sujeitas a estes ensaios foram recolhidas e o seu teor de enxofre foi novamente analisado.

Este mesmo procedimento foi replicado, mas desta vez com palha de aço ao invés de fio de cobre. Este ensaio teve como objetivo a comparação do efeito do fio de cobre e da palha de aço na dessulfurização das frações orgânicas em questão, sendo a palha de aço uma alternativa com custos inferiores ao cobre.

3.5.2 Ativação de Carvões

Para além do uso como combustível sólido, avaliado pelo poder calorífico dos carvões, estudou-se também o seu potencial para aplicações de adsorção, pelo que se procedeu à ativação dos carvões.

Para isso, começou-se por fazer uma extração em Soxhlet com éter de petróleo, de forma a remover os compostos orgânicos que pudessem estar nos poros dos carvões. Após 10h de extração, removeram-se os carvões, que foram colocados em placas *petri* numa estufa a 105°C durante 12h para secar.

De seguida, para remover outros compostos que pudessem estar presentes nos poros dos carvões, fez-se uma solução aquosa de hidróxido de potássio (0,4g/mL) que foi misturada com os carvões numa razão de 1:1 (KOH:carvão). As soluções foram colocadas em tubos de ensaio, que foram agitados de meia em meia hora com o auxílio de um vórtex, durante 2h. Após o período de 2h de agitação intermitente, as soluções foram centrifugadas, e a solução de KOH sobrenadante foi removida com uma pipeta *Pasteur*. Após a remoção possível do KOH, os tubos foram colocados numa estufa a 105°C durante 12 horas para secar. Passadas as 12 horas, os carvões foram transferidos para um cadinho previamente tarado, lavando-se o tubo de ensaio com pequenas quantidades da solução de KOH, e colocaram-se os cadinhos novamente na estufa a 105°C, para evaporar o excesso de líquido. Após as 12 horas, os cadinhos foram retirados da estufa, e colocados numa mufla a 450°C durante 1 hora, com tampa, para calcinar.

Uma vez terminada a calcinação, os carvões foram transferidos dos cadinhos para um gobelé com 250mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico (1M) de forma a baixar o seu pH. O carvão teve tendência a sedimentar, pelo que a solução sobrenadante foi filtrada com papel de filtro, de forma a separar o carvão sedimentado da restante solução. Após esta primeira filtração, adicionou-se ao gobelé água quente (250mL), e repetiu-se a filtração. Para remover os sais da água quente utilizada na segunda filtração, fez-se uma terceira, com 250mL de água desionizada. No fim das 3 filtrações, o carvão sedimentado no gobelé foi transferido para uma placa *petri*, e colocado na estufa a 105°C durante 12 horas para secar. O procedimento descrito resultou da junção e adaptação de vários documentos da literatura.^[74-82] Os carvões já secos foram enviados para análise de porosimetria de azoto, no laboratório da FCT.

3.6 Procedimentos Analíticos

3.6.1 Teor de Humidade

O teor de humidade foi determinado tanto para as lamas, como para a biomassa e ainda para os produtos sólidos obtidos nos ensaios. A determinação deste parâmetro foi feita de acordo com a norma BS EN 14474- 2:2009 no caso das lamas e produtos sólidos, e de acordo com a norma ASTM E871 para a biomassa.

Foram utilizados cadinhos, que foram condicionados em estufa, a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, durante uma hora. Após condicionamento, foram arrefecidos em excicador, até atingir a temperatura ambiente, e pesados em balança analítica. Colocou-se uma amostra de aproximadamente 10g de lama/produto sólido/biomassa no cadinho, e repetiu-se a pesagem com tampa. Colocaram-se os cadinhos com as amostras, abertos, na mufla a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante cerca de 12 horas, período após o qual se fecharam os cadinhos e colocaram no excicador para arrefecer até à temperatura ambiente. Uma vez arrefecidos, pesaram-se novamente os cadinhos com tampa e amostra.

O cálculo do teor de humidade foi feito de acordo com a equação 3.1, na qual M representa o teor de humidade, em percentagem, m_1 é a massa do cadinho vazia com tampa, m_2 a massa do cadinho com amostra e tampa, e m_3 a massa do cadinho com amostra e tampa, após 12 horas a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ na mufla.

$$M(\%) = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

3.6.2 Teor de hidrocarbonetos voláteis

Para determinar o teor de hidrocarbonetos voláteis nas lamas e produtos sólidos seguiu-se um método descrito na norma ASTM D 3175.

Após determinação do teor de humidade, utilizaram-se essas mesmas amostras, que foram então colocadas na mufla por mais 7 minutos a $900 \pm 20^\circ\text{C}$, com tampa.

Para calcular o teor de hidrocarbonetos voláteis (VH) recorreu-se à equação 3.2, na qual m_1 representa a massa do cadinho, com tampa (valor medido na determinação do teor de humidade), m_2 representa a massa do cadinho com a amostra e tampa (valor medido na

determinação do teor de humidade), m_4 representa a massa do cadinho com a amostra e tampa, após os 7 minutos na mufla, a $900 \pm 20^\circ\text{C}$, e M representa o teor de humidade.

$$VH(\%) = \left(\frac{m_2 - m_4}{m_2 - m_1} \right) \times 100 - M(\%) \quad (3.2)$$

3.6.3 Teor de cinzas

Tanto as lamas como os produtos sólidos e a biomassa foram caracterizados relativamente ao seu teor de cinzas, tendo sido seguidas as normas ASTM D482 e ASTM E1755 para as lamas e produtos sólidos, e para a biomassa, respetivamente.

Utilizaram-se cadinhos de cerâmica com tampa, tendo sido estes condicionados em mufla, no caso das lamas, a $775 \pm 25^\circ\text{C}$ durante 10 minutos, tempo após o qual foram colocados a arrefecer em excicador, até atingirem a temperatura ambiente. Após condicionados, foram pesados numa balança analítica. Foram colocadas amostras de lama, biomassa e produto sólido no cadinho em quantidade suficiente para que se obtivessem cerca de 20mg de cinzas, repetindo-se a pesagem com tampa. O cadinho com a amostra foi colocado na mufla durante cerca de 40 minutos, sendo posteriormente retirado da mufla e arrefecido até temperatura ambiente em excicador. Após arrefecimento da amostra, esta tinha um aspeto ainda bastante escuro e agregado, pelo que foi desagregado com uma espátula (de onde podem ter resultado algumas perdas) e colocada de novo na mufla, a 800°C , durante mais uma hora. Ao fim desta hora adicional, os cadinhos com as cinzas foram colocados em excicador para atingir a temperatura ambiente, sendo posteriormente pesados na balança analítica. No caso das lamas L2, foi necessário repetir o procedimento todo, com amostras de lama maiores, uma vez que a massa das cinzas obtidas era inferior a 20mg.

No caso da biomassa, o procedimento foi semelhante, sendo que a temperatura da mufla foi fixada nos 550°C , e não 775°C . Para a biomassa não foi necessário colocar as amostras de novo na mufla. Ao fim de uma hora a 550°C as cinzas já se encontravam desagregadas e com uma coloração clara.

O cálculo para determinar o teor de cinzas (ASH) foi feito de acordo com a equação 3.3, na qual m_6 é a massa do cadinho vazio com tampa, m_7 é a massa do cadinho com amostra e tampa, e m_8 é a massa do cadinho com amostra e tampa, após aquecimento a $775^\circ\text{C}/550^\circ\text{C}$ na mufla.

$$ASH(\%) = \left(\frac{m_8 - m_6}{m_7 - m_6} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

3.6.4 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo é um valor calculado por diferença, e foi determinado com base na norma ASTM D3172, através da equação 3.4, onde FC representa o teor de carbono fixo, M o teor de humidade, ASH o teor de cinzas e VH o teor de hidrocarbonetos voláteis.

$$FC(\%) = 100 - (M(\%) - ASH(\%) - VH(\%)) \quad (3.4)$$

3.6.5 Composição elementar

A composição elementar das lamas, biomassa e produtos sólidos foi determinada através de um analisador elementar Thermo Finnigan – CE Instruments modelo Flash EA 112 CHNS series (FCT-UNL). Este método de análise elementar consiste no aquecimento e combustão da amostra, formando-se um gás, que é transportado por um gás inerte (hélio) para uma coluna cromatográfica, onde ocorre a separação dos gases, para posterior deteção por TCD (detetor de condutividade térmica).^[84] Com este procedimento, é possível detetar a composição de carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio (O) por diferença, através da equação 3.5.

$$O(\%) = 100 - (ASH + C + N + H + S) \quad (3.5)$$

O, C, H, N e S representam o teor de oxigénio, carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, respetivamente, e ASH representa o teor de cinzas.

3.6.6 Teor de enxofre

O teor de enxofre foi analisado para as frações orgânicas dos produtos líquidos obtidos, tendo sido utilizado um analisador de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), da marca Rigaku, modelo NEX QC+ (Eco-Oil). A análise do teor de enxofre foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4294, e o método consiste na irradiação de uma amostra com raios X, e medição da fluorescência proveniente da amostra através de um

detetor de energia dispersiva, sendo comparada com os valores de amostras de calibração, e obtendo-se a composição de enxofre em percentagem mássica.

3.6.7 Composição mineral

A análise da composição mineral foi feita para as lamas, a biomassa e para os produtos sólidos. A técnica usada foi ICP-AES (espectrometria de emissão atômica com plasma induzido), no laboratório de análises da FCT, utilizando um espectrómetro da marca Horiba Jobin-Yvon, modelo Ultima. Esta técnica de análise é uma espectroscopia de emissão que permite quantificar a percentagem de metais numa amostra, que pode ser líquida, gasosa ou sólida. Consiste no excitação dos átomos ou iões de metais, sendo a fonte para este excitação o plasma, e posterior análise do comprimento de onda da radiação eletromagnética emitida, sendo que este comprimento de onda é uma propriedade específica de cada metal, e é assim possível identificar os diferentes metais presentes na amostra analisada. ^[85] Nesta tese foi realizada a análise por varrimento, de 32 elementos.

A preparação das amostras consistiu na digestão das cinzas das lamas, biomassa e produtos sólidos. Para a digestão das cinzas pesou-se entre 50 a 200mg de cinzas de cada matéria-prima ou produto, colocaram-se as amostras de cinzas numa cápsula de cerâmica, às quais se adicionaram 20mL de uma solução aquosa de ácido nítrico 1:1. Colocaram-se as cápsulas tapadas com um vidro de relógio para condensar os vapores formados, num banho a 90°C. Ao fim de 20 minutos retirou-se as cápsulas do banho, e filtrou-se o seu conteúdo com a ajuda de papel de filtro e um funil, para balões de fundo plano de 100mL. Concluída a filtração, lavou-se o filtro com água destilada ultrapura, de forma a reduzir as perdas, e fez-se o volume total do balão (100mL) com essa mesma água. Transferiu-se o conteúdo dos balões para frascos de plástico, que foram enviados para o laboratório de análises da FCT, para proceder à análise por ICP.

3.6.8 Poder calorífico

Analisou-se o poder calorífico das amostras de lama, biomassa, produtos sólidos e líquidos, num calorímetro IKA C2000 basic, nas instalações da Eco-Oil.

Pesaram-se amostras de cerca de 500 mg (líquidos) e 1g (sólidos) num cadinho, que foi então colocado no suporte. Colocou-se um fio de algodão enrolado no fio de ignição do suporte, e de forma que esteja em contacto com grande parte da amostra, para que haja combustão total da mesma. O suporte com o cadinho e o fio foi colocado no reator, bem como água destilada (cerca de 5mL) no fundo do mesmo, tendo sido o reator fechado e colocado no calorímetro. Dentro do calorímetro, o reator é colocado num reservatório com água, para a qual será transferido o calor libertado com a combustão da amostra, medindo-se o poder calorífico

superior (PCS) através da massa da amostra, da massa de água e da variação de temperatura da mesma. Este procedimento está de acordo com as normas ASTM D 5865 e ASTM D 240.

3.6.9 Porosimetria

Os carvões ativados foram enviados para análise de porosimetria de azoto - ASAP, no laboratório de análises da FCT, tendo-se utilizado um porosímetro gasoso micrométrico ASAP 2010 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System).

3.6.10 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (GC-FID)

Para efetuar esta análise, prepararam-se soluções de 10g/L e 1 g/L das fases orgânicas das frações líquidas obtidas nos ensaios, com éter de petróleo. Para isso pipetaram-se 0,1mL da fase orgânica da fração líquida em questão para um frasco de vidro tarado, e pesou-se o frasco com os 0,1mL. Depois, pipetaram-se 9mL de éter de petróleo para esse mesmo frasco, obtendo-se uma solução de concentração de cerca de 10g/L. Depois pipetou-se 1mL dessa solução para um segundo frasco, adicionando-se mais 9mL de éter de petróleo, e por isso obtendo-se uma solução de cerca de 1g/L. Fez-se ainda uma terceira diluição, para a qual se pipetou 1mL da solução anterior para um frasco de vidro, acrescentando-se 9mL de éter de petróleo, obtendo-se assim uma solução final com cerca de 100ppm (100mg/L).

A cromatografia gasosa com detetor por ionização de chama consiste em queimar os compostos orgânicos que eluem da coluna através de uma chama de hidrogénio ou ar, resultando num conjunto de reações através das quais a maioria dos átomos de carbono são convertidos em metano, que é posteriormente oxidado a CO_2 . Uma fração reduzida de átomos de carbono transforma-se em CHO^+ , que forma uma corrente elétrica pequena entre dois eletrodos. Através da GC-FID é possível detetar quase todos os compostos com carbono na sua composição, à exceção de algumas moléculas mais reduzidas, como o CO e CO_2 .^[83]

Esta análise foi feita no laboratório de análises da FCT-UNL, recorrendo a um cromatógrafo do modelo Agilent 6890.

3.6.11 Análise de Gases

Os gases recolhidos foram analisados com um analisador de gases série GFM410 da marca *Gas Data*, através do qual é possível medir níveis de metano, oxigénio, dióxido e monóxido de carbono e ácido sulfídrico. O analisador utiliza sensores de infra-vermelhos para metano e dióxido de carbono, e sensores de gás eletroquímicos utilizados comumente na indústria. Foi desenvolvido especificamente para análises de biogás e de gases de resíduos.^[106]

3.7 Balanço Material e Energético

3.7.1 Balanço Mássico

O balanço material do processo foi feito tendo em conta as quantidades de matérias-primas utilizadas e os rendimentos dos produtos obtidos nos ensaios, sendo que para os gases subtraiu-se o rendimento de líquido e sólido a 100%. Assim, realizaram-se os balanços mássicos de cada ensaio realizado, que depois foram adaptados a dois cenários à escala industrial, tendo em consideração as quantidades de lamas enviadas para aterro pela Eco-Oil nos últimos três anos.

Tabela 3.2 - Quantidades de lamas enviadas para aterro pela Eco-Oil nos últimos três anos.

<i>Ano</i>	<i>Lamas de Navios (ton)</i>	<i>Lamas da Unidade (ton)</i>	<i>TOTAL (ton)</i>
2020	84,34	138,38	222,72
2021	19,52	112,04	131,56
2022	269,44	170,28	439,72

Tendo em conta os dados da tabela 3.2 é possível concluir que as quantidades de lamas enviadas para aterro oscilam bastante de ano para ano, sendo esta oscilação maioritariamente causada pelas quantidades de lamas de navios. Assim, dos três anos apresentados, 2021 foi o com menor quantidade de lamas enviadas para aterro, contrastando com 2022, ano no qual se enviaram mais lamas para aterro, sendo por isso estes os dois cenários considerados:

- Cenário 1: Quantidades de lamas enviadas para aterro em 2021
- Cenário 2: Quantidades de lamas enviadas para aterro em 2022

Adicionalmente, dentro de cada cenário considerou-se as quantidades de lamas de navios (correspondentes às lamas L2 dos ensaios) e as de lamas da unidade (lamas L1) separadamente, uma vez que os rendimentos de cada tipo de lama são distintos, isto é, os ensaios com as lamas L2 apresentaram rendimentos diferentes dos ensaios com as lamas L1.

Relativamente às lamas L3, uma vez que provêm de uma separação de duas fases cuja máquina (*decanter*) foi implementada durante o período de estudo, e que, por isso, não existem dados dos anos anteriores, foi feito um estudo das quantidades produzidas nos meses em que a máquina funcionou até à data, extrapolando-se por isso um valor para as quantidades anuais. Considerou-se então que se produzem cerca de 20m³/mês destas lamas, com uma

densidade de cerca de 1,2 ton/m³, perfazendo um total de 288 ton/ano, valor que, como referido, é uma estimativa.

Assim, o balanço foi feito para os seguintes cenários e conjuntos de matérias-primas:

Cenário 1: quantidades lamas 2021	Cenário 1: quantidades lamas 2022
Lama 1	Lama 1
Lama 1 + biomassa	Lama 1 + biomassa
Lama 1 + carvão de CDR	Lama 1 + carvão de CDR
Lama 2	Lama 2
Quantidades estimadas	
Lama 3	
Lama 3 + biomassa	
Lama 3 + carvão de CDR	

Tendo em conta as quantidades de lamas enviadas para aterro nos últimos 3 anos, concluiu-se que seria necessário instalar um processo com capacidade entre 1-2 toneladas diárias.

3.7.2 Balanço Energético

Para o balanço energético considerou-se o poder calorífico inferior (PCI) dos produtos e matérias-primas uma vez que o PCS considera que a água presente no produto em questão condensa, contrariamente ao PCI, no qual a água se mantém no estado gasoso. Uma vez que a combustão se dá a temperaturas muito elevadas, a água encontra-se sempre no estado de vapor, pelo que se deve considerar sempre o PCI. [86] Assim, os PCI dos produtos e matérias-primas líquidos e sólidos foram calculados com base nos PCS, através da equação 3.6 (adaptada de [105], onde H é o teor de hidrogénio).

$$PCI \left(\frac{kJ}{kg} \right) = PCS \left(\frac{kJ}{kg} \right) - 10,55 \times (9H(\%)) \quad (3.6)$$

No caso dos produtos gasosos utilizou-se o PCI dos gases obtidos nos ensaios de DS-CH na tese de doutoramento da Ana Paula Oliveira uma vez que a análise feita aos gases obtidos nos ensaios do presente trabalho não foi tão completa, e as matérias-primas utilizadas são semelhantes. [73]

Estes valores de poder calorífico inferior representam a energia que se pode obter através da combustão direta das matérias-primas e dos produtos obtidos.

De forma a perceber quais seriam as necessidades energéticas do processo, dividiu-se o mesmo em quatro etapas:

- Destilação da água presente nas lamas
- Destilação dos compostos orgânicos presentes nas matérias-primas
- Transformação das matérias-primas sólidas em carvão
- Aquecimento dos carvões até 300°C (temperatura máxima atingida nos ensaios)

De seguida, calculou-se o calor despendido em cada uma das quatro etapas. A energia necessária para aquecer a água da temperatura ambiente (25°C) até à sua temperatura de ebulição (100°C) é calculada através da equação 3.7, onde c_p corresponde ao calor específico da água, m corresponde à massa de água presente nas lamas, e ΔT à variação de temperatura em questão.

$$Q1 = c_p \times m \times \Delta T \quad (3.7)$$

Através da equação 3.8 é possível calcular a energia necessária para evaporar a água após esta atingir os 100°C, onde L é o calor latente da água e m a massa de água presente nas lamas.

$$Q2 = m \times L \quad (3.8)$$

A soma destes dois valores ($Q1$ e $Q2$) dá-nos a energia necessária para destilar a água presente nas lamas.

$$Q = Q1 + Q2 \quad (3.9)$$

Relativamente à segunda etapa, uma vez que não há dados suficientes relativos às frações orgânicas obtidas, consideraram-se os valores correspondentes à gasolina. Os cálculos efetuados foram os mesmos que os realizados para a destilação da água (equações 3.7 a 3.9), alterando apenas as propriedades (c_p , L e temperatura de ebulição) para as da gasolina, e m passa a corresponder à massa de destilado obtido. No caso da temperatura de ebulição, uma vez que a gasolina evapora numa vasta gama de temperaturas, considerou-se 70°C, temperatura à qual cerca de 50% da gasolina está no estado gasoso. ^[87]

Para a energia necessária para transformar a lama e os aditivos em carvão recorreu-se a um valor da literatura, e para o aquecimento do carvão até à temperatura máxima dos ensaios (300°C) utilizou-se, novamente, a equação 3.7, com as propriedades (cp e L) do carvão vegetal, e com um intervalo de temperatura diferente.

A tabela 3.3 resume os valores utilizados para o balanço energético, e as respetivas referências bibliográficas.

Tabela 3.3 - Valores utilizados para os balanços energéticos.

Propriedade	Valor	Referência
cp água	4,178 kJ/kg°C	[88]
cp gasolina	2,21 kJ/kg°C	[89]
cp carvão	1,38 kJ/kg°C	[90]
L água	2260 kJ/kg	[91]
L gasolina	400 kJ/kg	[92]
Teb água	100 °C	[93]
Teb gasolina	70 °C	[87]

À semelhança do balanço mássico, também para o energético se considerou a escala à qual se realizaram os ensaios (escala laboratorial) e dois cenários à escala industrial (os mesmos referidos no balanço mássico).

3.8 Processo proposto

Uma vez que o processo estudado (DS-CH) não existe, é proposto no presente trabalho um diagrama de princípio do mesmo, tendo por base a montagem laboratorial que foi utilizada nos ensaios, bem como alguns diagramas de processos de pirólise de escalas reduzidas, fornecidos por duas empresas chinesas, Beston Group Co. e Henan Mingjie Environmental Equipment Co.

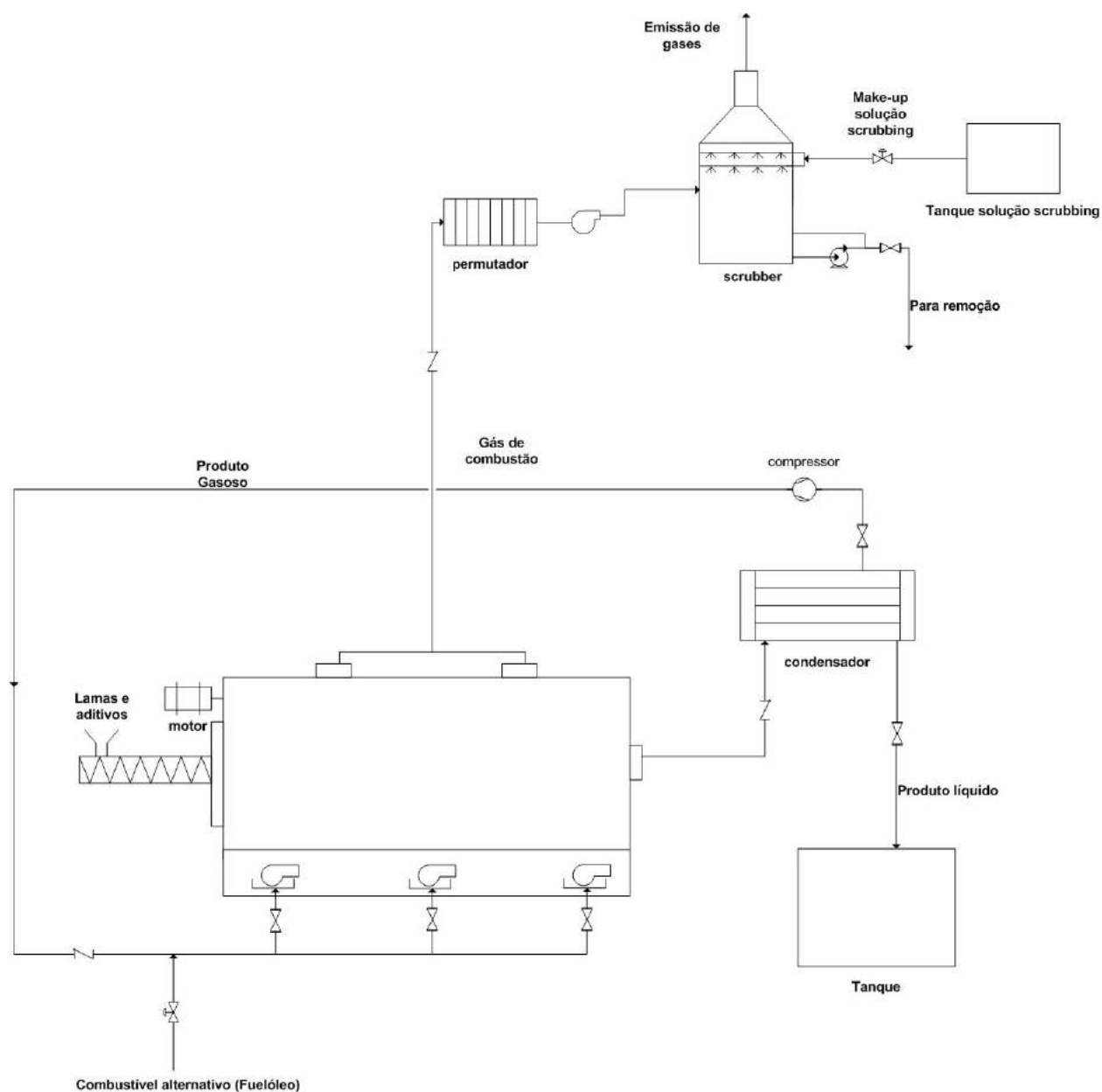


Figura 3.9 - Diagrama de princípio do processo proposto.

Na figura 3.9 está representado o diagrama de princípio do processo proposto no presente trabalho, que é um processo descontínuo. A lama, em conjunto com os aditivos (biomassa e carvão de CDR) é alimentada ao reator por meio de um parafuso sem fim. O reator em questão seria semelhante ao utilizado em instalações de pirólise, tratando-se de um reator rotativo (com um motor para o movimento rotativo) com uma fornalha por baixo do mesmo, onde se queima o combustível a utilizar com o auxílio de queimadores, com a finalidade de fornecer calor, de forma indireta, para as matérias-primas no interior do reator. O combustível em questão seria o produto gasoso produzido no próprio processo, e, no caso de este não ser

suficiente, utilizar-se-ia um combustível alternativo (no caso da Eco-Oil este combustível seria o fuelóleo produzido e comercializado pela empresa).

No reator iria formar-se então um produto gasoso que iria sair do reator seguindo para um condensador, onde os gases condensáveis seguiriam para um tanque de armazenamento, no estado líquido, enquanto os gases não condensáveis seriam reciclados para a fornalha, de forma a serem utilizados como combustível. Apesar de não estar representado no diagrama, poderia ser necessário um passo de dessulfurização tanto para os produtos líquidos como gasosos antes da sua utilização ou armazenamento. O carvão formado permanece no reator, e no final do ciclo é removido.

Os gases de combustão provenientes da fornalha seriam enviados para um *scrubber*, de forma a reduzir as emissões de compostos indesejados para a atmosfera, passando primeiramente por um permutador de placas, uma vez que os gases vêm da fornalha a altas temperaturas. Para o processo de *scrubbing* é mais vantajoso reduzir essas temperaturas, não só para condensar a humidade ou alguns poluentes, de forma a facilitar a sua captura, mas também porque altas temperaturas podem reduzir a eficiência do *scrubber*, promovendo reações que podem interferir com o funcionamento desta etapa. Este permutador pode também servir para recuperação de energia, de forma a reaproveitar o calor dos gases em questão.

A duração de um *batch* é de 20h, produzindo-se 1-2 toneladas por *batch*, e consequentemente, 1-2 toneladas por dia. A duração de cada etapa de um ciclo (informação fornecida pelas empresas contactadas) encontra-se na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Duração das etapas de um ciclo *batch*

Total	20h
Alimentação	1-2h
Pré-aquecimento	2h
Processo	6h
Arrefecimento	8h
Recolha de produtos	1-2h

3.9 Estudo de Viabilidade Económica

Uma vez concluídos os balanços mássico e energético, foi feito um estudo preliminar da viabilidade económica do processo proposto. Para este estudo analisou-se o custo dos equipamentos nos quais seria preciso investir, considerando-se para o efeito equipamentos de pirólise, uma vez que, sendo o processo estudado no presente trabalho novo, não existem equipamentos específicos para o mesmo, tendo sido considerado que não seriam muito distintos dos equipamentos de pirólise.

Para além do investimento na unidade de DS-CH, consideraram-se os custos dos aditivos e do resíduo oleoso (matérias-primas do processo) e da eletricidade. No processo proposto, o gás produzido seria utilizado como combustível para queima e produção de calor para aquecer o reator, no entanto, como é possível perceber pelo balanço energético, este não seria suficiente, pelo que se utilizaria um combustível adicional, tendo-se selecionado o fuelóleo produzido na Eco-Oil para o efeito. Os custos relacionados com este fuel foram também tidos em conta para o estudo económico.

Para o balanço económico considerou-se ainda que o destilado obtido seria misturado com o fuelóleo comercializado pela Eco-Oil, e que o carvão obtido poderia ser vendido como carvão ativado ou como combustível sólido. No caso de ser vendido como carvão ativado, não se teve em conta o custo dessa ativação.

No estudo de viabilidade económica consideraram-se quatro cenários. Para além dos 2 cenários referidos nos balanços, considerou-se ainda que o carvão poderia ser comercializado como carvão ativado ou combustível sólido. Assim, os cenários considerados foram:

1. Quantidades de lamas enviadas para aterro em 2021, carvão ativado;
2. Quantidades de lamas enviadas para aterro em 2021, carvão como combustível;
3. Quantidades de lamas enviadas para aterro em 2022, carvão ativado;
4. Quantidades de lamas enviadas para aterro em 2022, carvão como combustível;

Os preços considerados para o estudo económico encontram-se resumidos na tabela 3.5, acompanhados das respetivas referências. No caso do carvão ativado considerou-se o preço mais baixo encontrado, e por isso corresponde ao pior cenário. Para o carvão de CDR, estimou-se que este teria um custo cerca de 25% superior ao do carvão vegetal, uma vez que não é um produto comercializado atualmente. No cenário em que o carvão é vendido como combustível, considerou-se o preço do carvão vegetal. Pretende-se que os destilados obtidos

nos ensaios sejam misturados com o fuelóleo da empresa, pelo que se utilizou o preço do mesmo.

Tabela 3.5 - Preços utilizados no estudo de viabilidade económica.

	Preço	Referência
Carvão ativado	1380 €/ton	[94]
Carvão vegetal	125,12€/ton	[95]
Fuelóleo	500 €/ton	Eco-Oil
Biomassa	67,5 €/ton	CMC Biomassa
Carvão de CDR	156,4 €/ton	Estimativa com base em [95]
Resíduo Oleoso	350 €/ton	Eco-Oil
Eletricidade	65,38 €/MWh	[96]

Com este estudo preliminar mais simples foi possível averiguar quais seriam os conjuntos lama/aditivo mais vantajosos, tendo-se selecionado os melhores, aos quais foi feito um estudo um pouco mais aprofundado.

Para esse estudo, o investimento fixo não correspondeu apenas ao custo dos equipamentos, como no primeiro, incluindo outros parâmetros, representados na tabela 3.6.

Tabela 3.6 -Parâmetros considerados para o cálculo do Investimento Fixo.

	% ^[97]
Equipamento	-
Instalações elétricas	13% do custo do equipamento
Projeto e fiscalização	30% do custo do equipamento
Despesas de empreitada	30% do custo do equipamento
Provisão para imprevistos	15% da soma dos custos diretos e indiretos
Segurança	3% do investimento fixo
Manutenção	7% do investimento fixo

Relativamente aos custos de produção, para além dos parâmetros considerados no primeiro estudo, cujos preços por unidade estão representados na tabela 3.5, considerou-se ainda a mão-de-obra e as utilidades (utilidades frias para o condensador e permutador do processo). Para as utilidades, uma vez que não é possível fazer o balanço energético a cada equipamento do processo, recorreu-se à literatura segundo a qual as utilidades correspondem, normalmente, a 5-20% dos custos de fabrico, pelo que se escolheu o pior cenário, correspondendo aos 20%.^[97]

Outros pressupostos considerados para a avaliação económica foram:

- No primeiro ano apenas se fará o investimento, não havendo produção;
- No segundo ano, a taxa de ocupação da unidade será de 50%, e a partir do terceiro ano será de 90%;
- O custo de envio de lamas para aterro atualmente é de 150€/ton;
- Tendo em conta a duração de cada *batch* (20h), considerando que a capacidade de produção são 2 toneladas por *batch*, e tendo em conta as quantidades consideradas para cada cenário, considerou-se que, para os valores de 2021, a fábrica funcionaria 73 dias por ano, e 245 dias por ano no caso dos valores de 2022;

Como indicadores de desempenho calculou-se a TIR (Taxa Interna de Rentabilidade), o VAL (Valor Atual Líquido) e o *Payback* simples (Período de recuperação de capital), considerando-se para o efeito uma taxa de atualização de 10%.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

4.1 Caraterísticas das matérias-primas

Como foi referido anteriormente, tanto as lamas como a biomassa foram caraterizadas quanto ao seu teor de humidade, de hidrocarbonetos voláteis, cinzas e carbono fixo, tendo sido também analisada a sua composição elementar, mineral e o seu poder calorífico.

Os resultados obtidos para a caraterização imediata e poder calorífico superior encontram-se na tabela 4.1. A caraterização do carvão de CDR foi cedida pelo Andrei Longo, uma vez que os carvões foram produzidos pelo mesmo, no âmbito da sua tese de doutoramento, ainda por publicar

Tabela 4.1 – Composição imediata e poder calorífico das matérias-primas.

	<i>Lama L1</i>	<i>Lama L2</i>	<i>Lama L3</i>	<i>Biomassa</i>	<i>Carvão de CDR, 425°C</i>
<i>Teor de humidade (% m/m, cr)</i>	47,60 ± 1,23	10,38 ± 0,62	5,98 ± 0,51	9,39 ± 0,03	4,13 ± 0,09
<i>Teor de hidrocarbonetos voláteis (% m/m, cr)</i>	28,58 ± 0,51	61,09 ± 1,81	52,79 ± 2,63	74,43 ± 0,27	66,89 ± 1,27
<i>Teor de cinzas (% m/m, cr)</i>	23,27 ± 0,92	1,80 ± 0,18	16,54 ± 0,49	1,45 ± 0,20	19,47 ± 0,39
<i>Carbono fixo (% m/m, cr)</i>	0,56	26,73	24,68	14,72	13,06
<i>Poder calorífico superior (MJ/kg)</i>	7,60 ± 0,72	36,87 ± 0,07	18,16 ± 1,42	16,93 ± 0,42	29,77

O teor de humidade das lamas é bastante distinto, sendo que a lama L1 tem uma grande quantidade de água na sua composição (cerca de 50%), a lama L2 têm apenas cerca de 10% e a L3 cerca de 6%. Estes valores são indicativos de um maior potencial de valorização das lamas L2 e L3 com menos custos associados, isto é, sem necessidade de um passo adicional de secagem, ou de um maior gasto energético para evaporar a água presente nas lamas. Já a biomassa tem um teor de humidade próximo do da lama L2, pelo que, ao ser misturada com a lama L1 faz com que o teor de humidade da mistura seja reduzido. Relativamente ao teor de cinzas, também a lama L2 apresenta valores mais favoráveis, uma vez que contém menos de 2% na sua composição, contrastando com as lamas L1 e L3, que contém cerca de 26% e 44%, respetivamente. Mais uma vez, a biomassa apresenta um teor de cinzas inferior ao das lamas, sendo que, misturando-se com as mesmas iria reduzir o seu teor de cinzas. O teor de hidrocarbonetos voláteis é superior na biomassa, seguida da lama L2, e por fim da lama L1, que apresenta um teor de hidrocarbonetos voláteis bastante inferior, sendo este valor menos de metade das restantes matérias-primas. O teor de carbono fixo é, como mencionado anteriormente, fruto da subtração dos restantes parâmetros a 100%. Apesar das características bastante favoráveis das lamas L2, estas são, como já mencionado, provenientes de fundos de tanques de navios, pelo que as quantidades recebidas anualmente são bastante variáveis, e encontram-se fora do controlo da Eco-Oil, sendo por isso uma matéria-prima mais instável do ponto de vista de quantidade disponível. Ao comparar a composição do carvão de CDR com as composições anteriormente apresentadas para as lamas e biomassa verificamos um teor de humidade mais reduzido do que o das restantes matérias-primas. O teor de cinzas deste carvão (19,47%) encontra-se abaixo do teor de cinzas da lama L1 e da lama L3 (cerca de 26% e 44% respetivamente), mas acima do teor de cinzas da lama L2 e da biomassa (1,80% e 1,45%, respetivamente). Relativamente ao PCS do carvão (29,77 MJ/kg), este é apenas inferior ao da lama L2 (cerca de 37 MJ/kg).

A tabela 4.2 resume as composições elementares das matérias-primas utilizadas.

Tabela 4.2 - Composição elementar das matérias-primas.

<i>Matéria-Prima</i>	<i>C (% m/m)</i>	<i>H (% m/m)</i>	<i>N (% m/m)</i>	<i>S (% m/m)</i>	<i>O (% m/m)</i>
<i>Lama 1</i>	16,4	5,72	0,52	1,41	50,10
<i>Lama 2</i>	80,82	11,57	0,67	4,9	0,24
<i>Lama 3</i>	18,77	2,62	0,6	0,00	34,26
<i>Biomassa</i>	60,41	9,4	0,71	13,48	14,55
<i>Carvão de CDR, 425°C</i>	60,59	6,34	1,41	0,00	12,19
<i>Resíduo Oleoso</i>	81,6	12,50	0,25	0,26	5,39

As composições elementares são bastante variáveis de lama para lama, o que comprova a heterogeneidade das mesmas. As lamas de navio (lama 2) são as mais ricas em carbono e hidrogénio, o que sugere que sejam as mais ricas em hidrocarbonetos. São também as com maior percentagem de enxofre na sua composição, não contendo praticamente oxigénio, ao contrário das restantes lamas, que são bastante ricas neste elemento (30-50%). Os valores

encontrados na literatura para a composição elementar de lamas oleosas são, de forma concordante com os resultados obtidos, variados. A média dos valores presentes na literatura para 10 lamas diferentes correspondem a cerca de 67% de carbono, 9% de hidrogénio, 2% de azoto e de enxofre e 17% de oxigénio. ^[41-45,48-49,51]

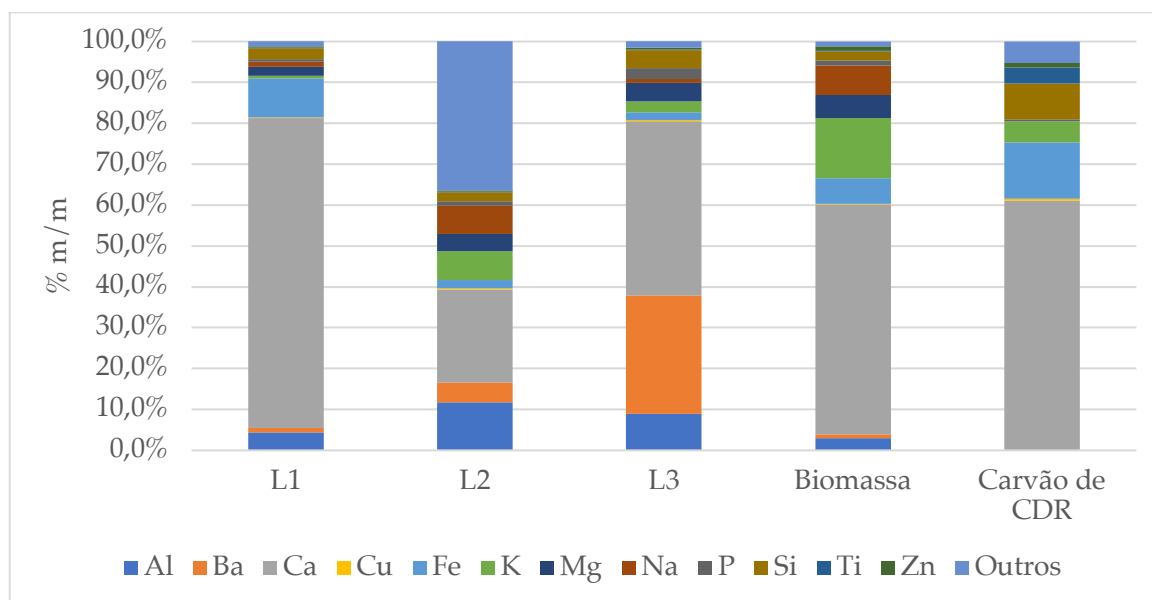


Figura 4.1 - Composição mineral das matérias-primas.

A figura 4.1 contém a composição mineral das matérias-primas utilizadas nos ensaios em percentagem mássica (os restantes compostos analisados encontram-se na tabela B.0.1 do ANEXO B). No caso do carvão de CDR os valores foram obtidos pelo Andrei Longo, no contexto da sua tese de doutoramento ainda por publicar, pelo que não contém todos os elementos analisados no presente trabalho.

O principal elemento que compõe todas as matérias-primas é o cálcio, sendo também abundante o ferro na lama 1, biomassa e carvão de CDR, e o alumínio nas três lamas. A lama 3 é extremamente rica em bário, contrariamente às restantes lamas. A composição das lamas de hidrocarbonetos é, como já constatado, muito variável. Os principais elementos mencionados na literatura são o ferro, o cálcio e o alumínio, à semelhança dos resultados obtidos, resumidos na figura 4.1. No caso do ferro, as lamas utilizadas nos ensaios de DS-CH realizados contêm entre 0,12 e 18,8 g/kg de lama deste elemento, sendo reportados na literatura valores de 0,3 a 77 g/kg. ^[98,43] O ferro presente nas lamas pode provir das paredes dos tanques onde é armazenada ou dos óxidos de ferro (Fe₂O) comumente presentes em diversos solos, que podem chegar a estas lamas através da contaminação com areias devido a atividades de exploração e distribuição do petróleo. ^[99-100] Também a quantidade de alumínio nas lamas utilizadas (0,7 - 8,5 g/kg) têm valores semelhantes aos mencionados na literatura, 0,02 - 26 g/kg. Já o cálcio, que representa entre 1,3 e 147,5 g/kg das lamas recolhidas na Eco-Oil, apresenta valores superiores aos reportados (0,08 - 27g/kg). ^[98,43] A presença de cálcio na composição mineral das lamas pode ter origem nos óxidos de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO₃) presentes no solo. ^[100] Apesar de, no caso do ferro e alumínio, e outros elementos analisados, os valores

estarem próximos dos referidos na literatura, é normal que haja alguns valores mais discrepantes, como o caso do cálcio, discrepâncias estas que se devem à heterogeneidade destas lamas.

Para além dos elementos referidos na figura 4.1, as lamas analisadas contêm alguns metais pesados, como o chumbo ou o crómio, no entanto, as suas concentrações são reduzidas (3-40 mg/kg de lama e 0-32 mg/kg de lama, respetivamente).

4.2 Rendimentos da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica

Os rendimentos dos produtos obtidos nos ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica foram obtidos por gravimetria. No caso dos produtos gasosos, o seu rendimento foi aferido através da subtração dos rendimentos de líquido e sólido a 100%.

Os resultados dos ensaios realizados com a primeira montagem efetuada, representada e descrita no capítulo dos Materiais e Métodos, servirão apenas para comparação, uma vez que a montagem em questão apresentava problemas relativamente à falta de controlo das temperaturas atingidas no balão. A segunda montagem, que consistiu num teste da utilização de um banho de areia para aquecimento do balão, não permitiu que se atingissem as temperaturas necessárias, pelo que será ignorada no restante trabalho. Assim, a comparação dos rendimentos obtidos com a primeira e a terceira montagem está representada nas figuras 4.2 a 4.5.

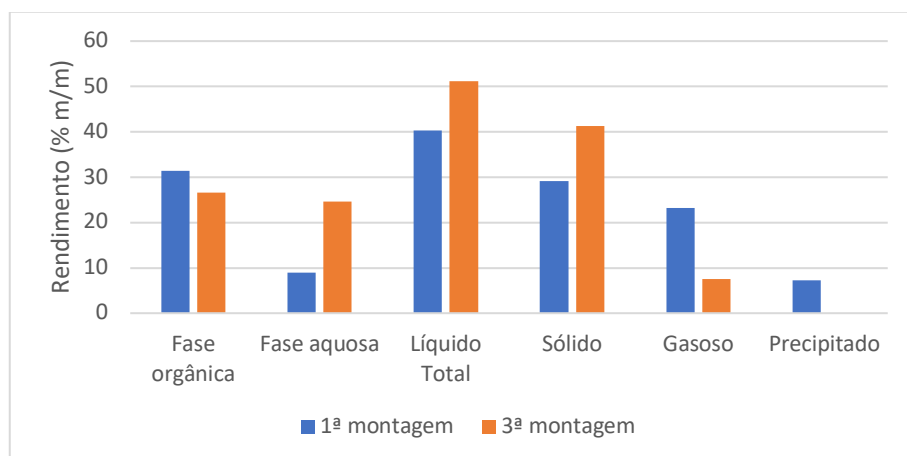


Figura 4.2 - Gráfico comparativo do rendimento mássico dos produtos obtidos no ensaio de DS-CH da lama L1 com biomassa, com a 1ª e a 3ª montagem.

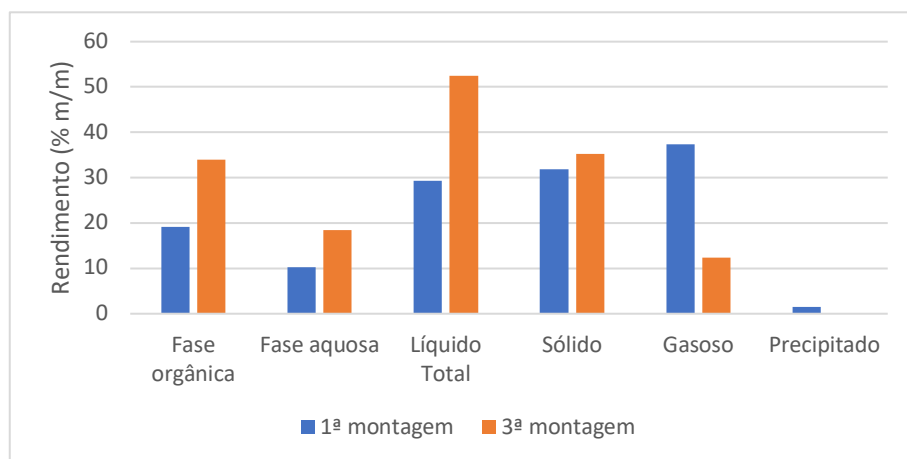


Figura 4.3 - Gráfico comparativo do rendimento mássico dos produtos obtidos no ensaio de DS-CH da lama L1 com carvão de CDR, com a 1ª e a 3ª montagem.

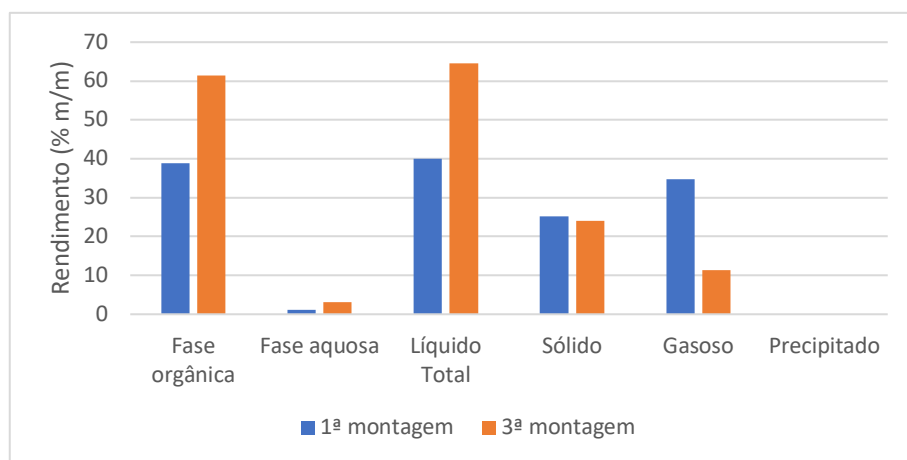


Figura 4.4 - Gráfico comparativo do rendimento mássico dos produtos obtidos no ensaio de DS-CH da lama L2, com a 1ª e a 3ª montagem.

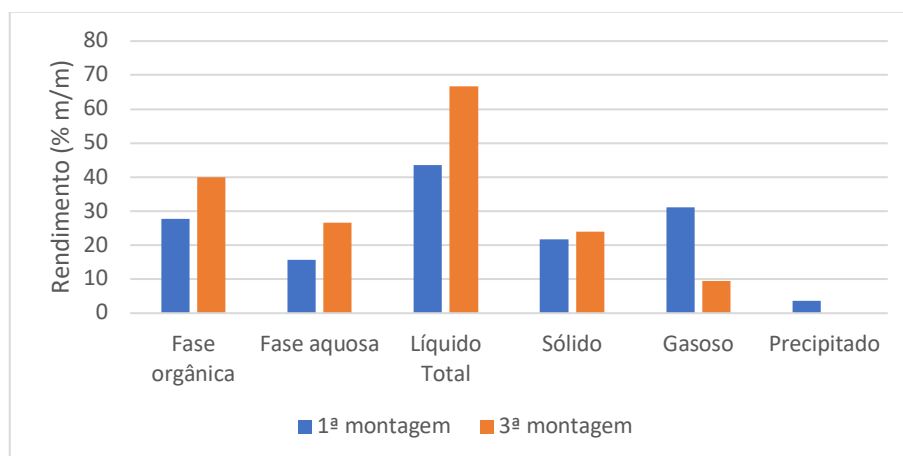


Figura 4.5 - Gráfico comparativo do rendimento mássico dos produtos obtidos no ensaio de DS-CH da lama L1, com a 1ª e a 3ª montagem.

Através dos gráficos das figuras 4.2 a 4.5 é possível concluir que a terceira montagem é mais vantajosa em termos de rendimento de produto sólido e líquido, quando comparada com a primeira. Tendo em vista este resultado, em conjunto com o facto de com a terceira montagem não terem ocorrido danos no equipamento e de se ter uma ideia da temperatura atingida no balão durante o processo, apenas os resultados da terceira montagem serão tidos em conta.

Tendo como base a terceira montagem, foram realizados os 4 ensaios descritos acima (lama L1, lama L2, lama L1 com biomassa e lama L1 com carvão de CDR), e ainda mais três ensaios, com a lama L3, nas mesmas condições que a lama L1 (lama L3, lama L3 com biomassa e lama L3 com carvão de CDR). Todos os ensaios foram feitos em duplicado, pelo que os rendimentos apresentados correspondem à média dos rendimentos dos dois ensaios realizados em cada condição.

Nos gráficos representados nas figuras 4.6 a 4.8 encontram-se os rendimentos obtidos nos ensaios realizados nas condições descritas acima.

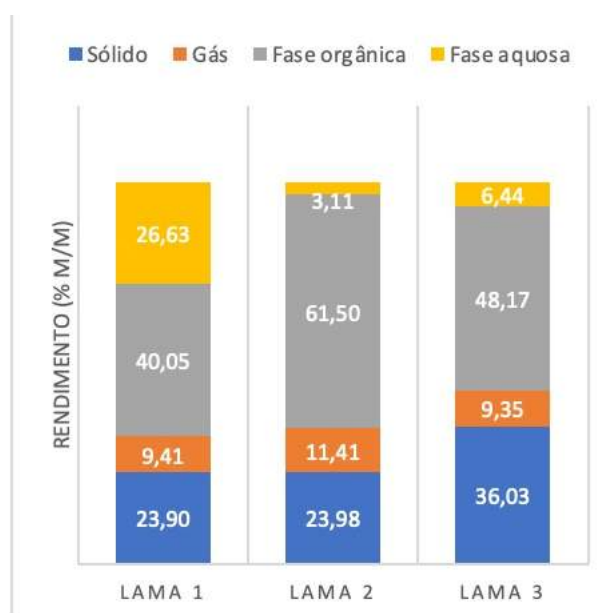


Figura 4.6 - Gráfico de comparação dos rendimentos obtidos nos ensaios com as três lamas.

O gráfico representado na figura 4.6 compara os rendimentos obtidos nos ensaios com as 3 lamas sem aditivos. Os produtos com maior potencial de valorização são o carvão (produto sólido) e a fase orgânica do destilado, pelo que quanto maiores estes rendimentos, melhores os resultados. Posto isto, ao analisar o gráfico acima é possível concluir que a lama L2 é a que, das três, apresenta o menor rendimento de fase aquosa, que é, de entre os quatro tipos de produtos, o que tem menor interesse. Assim, à lama L2 não foram adicionados aditivos, uma vez que as características da mesma (baixo teor de humidade e de cinzas) acompanhadas pelos resultados obtidos para os rendimentos dos produtos têm valores satisfatórios.

No caso das restantes lamas (L1 e L3), foram testados dois aditivos: biomassa e carvão de CDR.

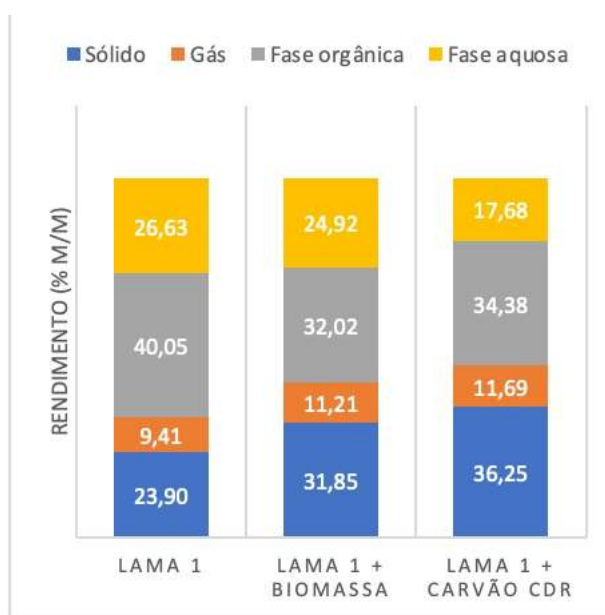


Figura 4.7 - Gráfico de comparação dos rendimentos obtidos nos 3 ensaios com a lama L1.

No caso da lama L1, uma vez que esta é composta por quase 50% de água, a adição de aditivos como a biomassa e o carvão de CDR (com teores de água mais reduzidos) resulta na redução do rendimento da fase aquosa formada com o processo de destilação. Uma vez que os produtos com maior potencial de valorização, e, portanto, os que se pretende obter em maior quantidade, são a fase orgânica e o carvão (produto sólido), reduzir o rendimento da fase aquosa é favorável. Ao reduzir o teor de água, o rendimento de carvão obtido aumenta, sendo que este atinge o valor máximo no caso do ensaio com carvão de CDR. Relativamente ao produto gasoso, o seu rendimento mantém-se aproximadamente constante, sofrendo um pequeno aumento nos ensaios com aditivos, relativamente ao ensaio da lama sozinha. A fase orgânica tem um rendimento de cerca de 40% no ensaio com a lama sozinha, reduzindo este valor para próximo dos 32% com a adição de biomassa, e para cerca de 34% com carvão de CDR.

De notar que a redução do rendimento de fase orgânica com a adição da biomassa e do carvão de CDR, acompanhada por um aumento do rendimento de sólido, indica que, potencialmente, uma parte dos hidrocarbonetos mais pesados que, com a lama sem aditivos eram destilados, agora ficam no carvão.

Tendo em conta estes resultados, e sendo que o carvão de CDR é também um resíduo, as condições de ensaio mais favoráveis para a valorização da lama L1 são as dos ensaios com carvão de CDR. Nestas condições juntam-se três resíduos (lamas ricas em hidrocarbonetos que iriam para aterro, resíduo oleoso e ainda carvão de CDR) produzindo-se, pelo menos, dois produtos de valor acrescentado (um carvão e um destilado). A biomassa pode também ser proveniente de resíduos, no entanto, tem outras aplicações de interesse. No caso do carvão de CDR, este ainda não é produzido em larga escala, não tendo ainda outras aplicações

largamente implementadas. No entanto, estão em curso projetos de demonstração de unidades de produção à escala industrial de carbonização de resíduos mistos, produzindo carvão de CDR (por exemplo, o projeto Ambitermo), sendo provável que num futuro próximo haja comercialização destes carvões.

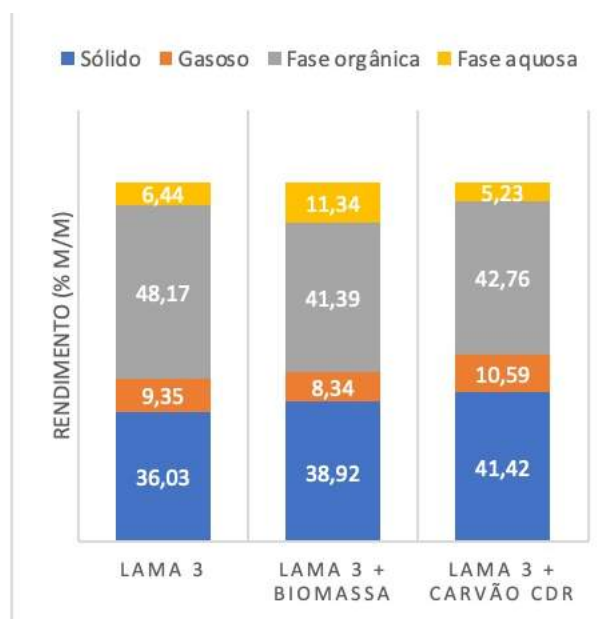


Figura 4.8 - Gráfico de comparação dos rendimentos obtidos nos 3 ensaios com a lama L3.

No caso da lama L3 a adição de biomassa não teve o mesmo efeito positivo de redução do rendimento de fase aquosa que se verificou para a lama L1, o que pode ser justificado pelo facto de a biomassa ter um maior teor de humidade do que a lama L3. Adicionalmente, o rendimento da fase orgânica reduziu também aquando da adição de biomassa. Apesar disso, com este aditivo obteve-se um rendimento superior de carvão. Já no caso do ensaio com carvão de CDR os resultados mostram uma redução no rendimento de fase aquosa, acompanhado por uma redução do rendimento de fase orgânica, e um aumento nos rendimentos tanto dos gases como de carvão. A redução do rendimento de fase orgânica com a adição da biomassa e do carvão de CDR, acompanhada por um aumento do rendimento de sólido, indica, à semelhança do constatado para a lama L1, que uma parte dos hidrocarbonetos mais pesados que, com a lama sem aditivos eram destilados, agora ficam no carvão.

Considerando apenas os resultados apresentados no gráfico da figura 4.8, os ensaios com a lama sem aditivos e com carvão de CDR seriam igualmente vantajosos, uma vez que a soma dos rendimentos de carvão e fase orgânica é igual (cerca de 84,2%).

De forma a compreender qual das duas condições seria mais vantajosa, seria necessário avaliar o potencial de valorização desses produtos individualmente, isto é, averiguar se o

carvão teria mais valor do que o destilado, ou vice-versa. Considerando os preços indicados no estudo de viabilidade económica, o carvão teria mais valor se fosse vendido como carvão ativado (não tendo em consideração os custos da ativação do mesmo), mas, caso o carvão fosse comercializado como combustível sólido, o destilado teria mais valor (sendo misturado no fuelóleo da Eco-Oil). É importante notar também que a adição de carvão de CDR representa um custo adicional de matérias-primas, o que teria também impacto na viabilidade económica do processo.

4.3 Caraterização dos produtos obtidos

Os produtos obtidos nos ensaios realizados dividem-se em sólidos (carvões), líquidos orgânicos, líquidos aquosos e gases.

4.3.1 Produtos sólidos

No final de cada ensaio, no balão de fundo redondo, sobrou um carvão, que constitui o produto sólido obtido.

A figura 4.9 resume os aspetos físicos dos carvões obtidos.

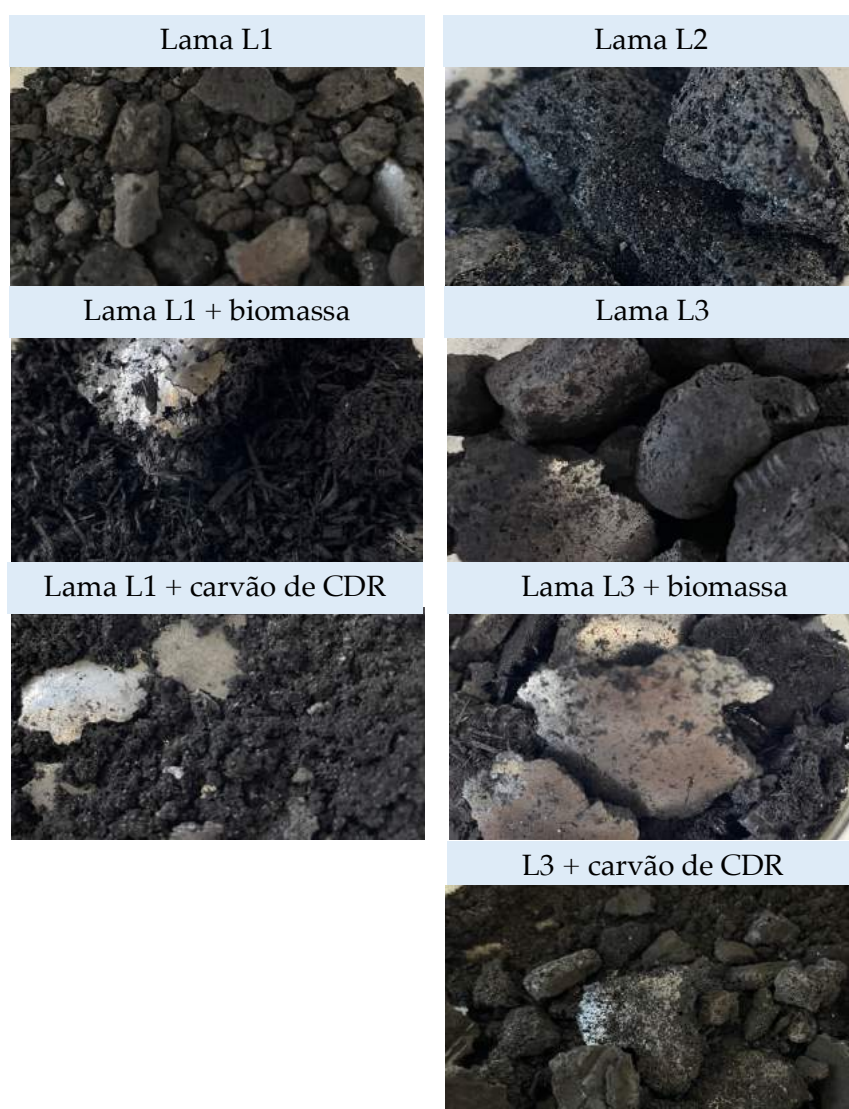


Figura 4.9 - Aspeto físico dos carvões obtidos.

Relativamente ao aspeto físico dos carvões obtidos nos ensaios é de notar que, com todas as condições de ensaio, se obteve uma camada de carvão (a camada que esteve em contacto com o balão ao longo do ensaio) com um aspeto espelhado, como é possível ver na figura 4.9.

Apesar dessa semelhança, consoante as condições do ensaio (com ou sem aditivo), os carvões adquiriram formas distintas, apesar de, entre ensaios com lamas diferentes (L1, L2 e L3) os carvões serem semelhantes quando formados com aditivos semelhantes, ou sem aditivo.

No caso das lamas sem aditivo os carvões formaram uma espécie de aglomerados, assemelhando-se a pedras. No caso das lamas com biomassa, o sólido formado adquiriu uma forma semelhante à da biomassa em si, formando pequenos pedaços com um formato mais

fino e alongado, excetuando os pedaços espelhados referidos, que são à semelhança dos carvões das lamas sem aditivo, aglomerados. O produto sólido obtido com a adição do carvão de CDR apresentava um formato também semelhante ao do carvão de CDR (triturado e crivado antes de utilizado nos ensaios), assemelhando-se mais a um pó, à exceção dos pedaços espelhados referidos acima.

Este produto sólido foi então caracterizado da mesma forma que as matérias-primas, isto é, foi analisado o seu teor de humidade, matéria volátil e cinzas, através dos quais se calculou o teor de carbono fixo. Adicionalmente, analisou-se o poder calorífico superior, a sua composição mineral e elementar, estando a última apresentada na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Composição elementar dos carvões obtidos.

<i>Origem do carvão</i>	<i>C (% m/m)</i>	<i>H (% m/m)</i>	<i>N (% m/m)</i>	<i>S (% m/m)</i>	<i>O (% m/m)</i>
Lama 1	35,7	1,39	0,42	2,63	2,52
Lama 1 + Biomassa	60,8	5,94	0,57	1,34	8,77
Lama 1 + carvão de CDR	64,2	3,57	1	1,61	1,62
Lama 2	46,91	2,48	1	2,65	40,77
Lama3	34,02	1,88	0,44	8,57	25,53
Lama 3 + biomassa	49,37	4,27	0,58	5,19	19,69
Lama 3 + carvão de CDR	44,14	2,69	0,98	4,02	23,38

A figura 4.10 resume os resultados obtidos para a composição mineral dos carvões, contendo apenas os principais componentes. A tabela de resultados completa corresponde à tabela B.0.2 do ANEXO B.

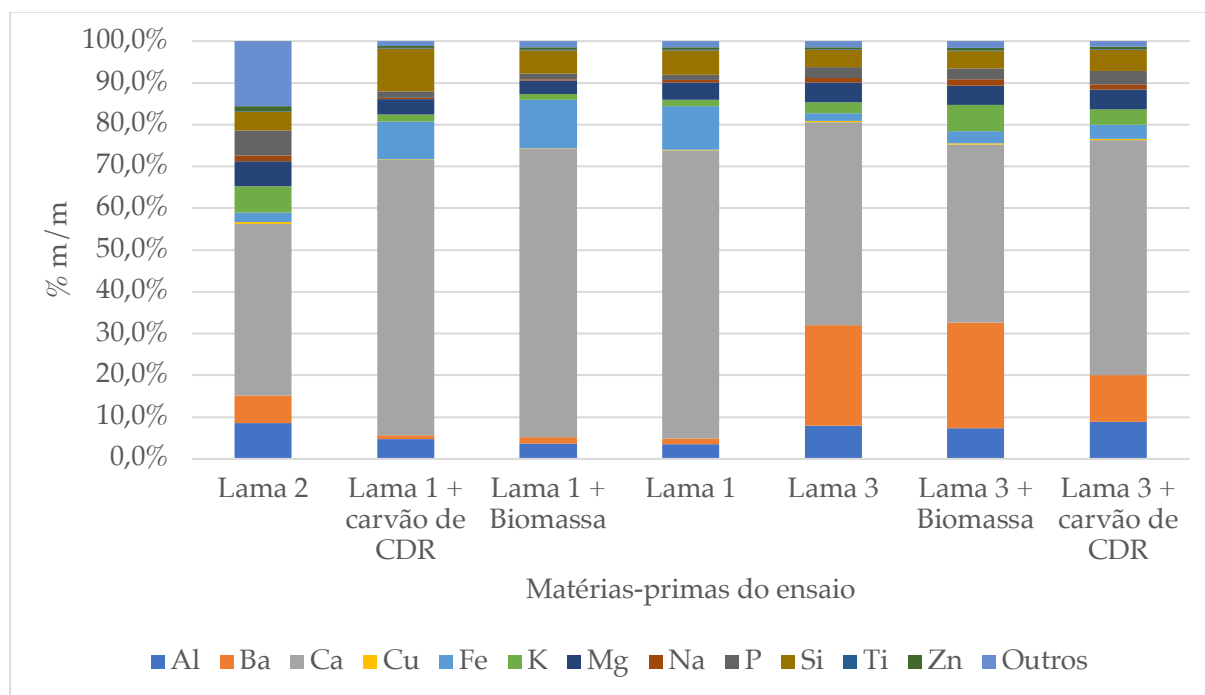


Figura 4.10 - Composição mineral dos carvões obtidos nos ensaios de DS-CH.

À semelhança das matérias-primas, o principal componente mineral dos carvões obtidos é o cálcio, resultado concordante com o obtido por *Jin*, cujo elemento principal resultante da análise mineral foi o cálcio (22,97%).^[51] No caso dos ensaios com a lama 3, com e sem aditivos, as quantidades de bário são bastante elevadas (11-25%), o que está de acordo com a análise feita às matérias-primas. O teor de bário não é mencionado nas fontes consultadas para a presente discussão de resultados, o que indica que os carvões em questão não teriam grandes quantidades deste elemento, ou que o mesmo não foi analisado.^{[43][51]} O teor de ferro é superior nos carvões dos ensaios com a lama 1, o que também é concordante com os resultados das análises das lamas, segundo os quais a lama 1 tem cerca de 10% de ferro, contrastando com os 2% das restantes duas lamas. O ferro é também dos elementos principais na composição de carvões provenientes da pirólise de lamas oleosas, compondo entre 9 e 43% dos mesmos, valores ligeiramente superiores aos obtidos no presente trabalho.^[51,43]

Os resultados obtidos para a caracterização imediata e poder calorífico estão resumidos na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Composição imediata e poder calorífico superior dos carvões obtidos nos ensaios de DS-CH.

	<i>L1</i>	<i>L1+ biomassa</i>	<i>L1+ carvão CDR</i>	<i>L2</i>	<i>L3</i>	<i>L3+ biomassa</i>	<i>L3+ carvão CDR</i>
<i>Teor de humidade (% m/m, cr)</i>	1,62 ± 0,24	8,75 ± 0,27	6,24 ± 0,31	0,34 ± 0,11	0,09 ± 0,03	0,09 ± 0,03	0,42 ± 0,04
<i>Teor de hidrocarbonetos voláteis (% m/m, cr)</i>	33,02 ± 1,65	60,03 ± 0,56	44,92 ± 1,24	14,94 ± 1,20	17,47 ± 2,04	32,86 ± 0,94	28,73 ± 0,78
<i>Teor de cinzas (% m/m, cr)</i>	57,34 ± 3,32	22,58 ± 0,83	28,00 ± 1,33	6,19 ± 1,10	29,56 ± 0,09	20,90 ± 0,38	24,79 ± 0,08
<i>Carbono fixo (% m/m, cr)</i>	8,02	8,64	20,85	78,53	52,88	46,16	46,07
<i>Poder calorífico superior (MJ/kg)</i>	9,27 ± 0,15	25,08 ± 1,03	18,89 ± 0,19	34,70 ± 0,13	14,21 ± 1,15	21,13 ± 1,44	17,93 ± 0,31

No caso da valorização dos carvões obtidos, esta dependeria das características dos mesmos. Ao analisar o poder calorífico superior, é possível perceber o potencial de serem utilizados como combustíveis sólidos, sendo que para isso, a tabela 4.5 resume alguns valores de referência de poderes caloríficos superiores de carvões, para comparação. Adicionalmente, analisou-se o potencial de ativação destes carvões, tendo-se assim duas alternativas de valorização deste produto.

Tabela 4.5 - Valores de referência de poder calorífico superior de carvões.

	<i>PCS (MJ/kg)</i>	<i>Referência</i>
Carvão sub-betuminoso	20-24	[101]
Antracite, carvão betuminoso	>24	[101]
Carvão	30-33	[102]
Antracite	>23,9	[103]
Carvão sub-betuminoso	17-23,9	[103]

Como é possível observar na tabela 4.5, os valores de poder calorífico superior de carvões presentes na literatura estão entre os 17 e os 33 MJ/kg, sendo que os valores obtidos para os carvões resultantes dos ensaios realizados estão todos dentro dessa gama, à exceção dos carvões obtidos através das lamas L1 e L3 sem aditivos, que apresentam um poder calorífico

superior abaixo de 17MJ/kg. De notar que os carvões obtidos a partir da lama L2 têm os maiores valores de PCS.

Para além da valorização dos carvões como combustíveis sólidos, também a sua valorização como adsorventes foi testada, tendo para isso sido feita a ativação destes carvões, e analisada a sua porosimetria.

4.3.2 Produtos líquidos

Os produtos líquidos obtidos dividem-se em duas frações: uma orgânica e uma aquosa. Ao longo dos ensaios foi-se recolhendo os dados de temperatura a cada 5mL de volume de destilado recolhido, de forma a construir as suas curvas de destilação, que se encontram nas figuras A.0.1 a A.0.7 do ANEXO A.

A figura 4.11 resume os aspetos físicos dos produtos líquidos obtidos.

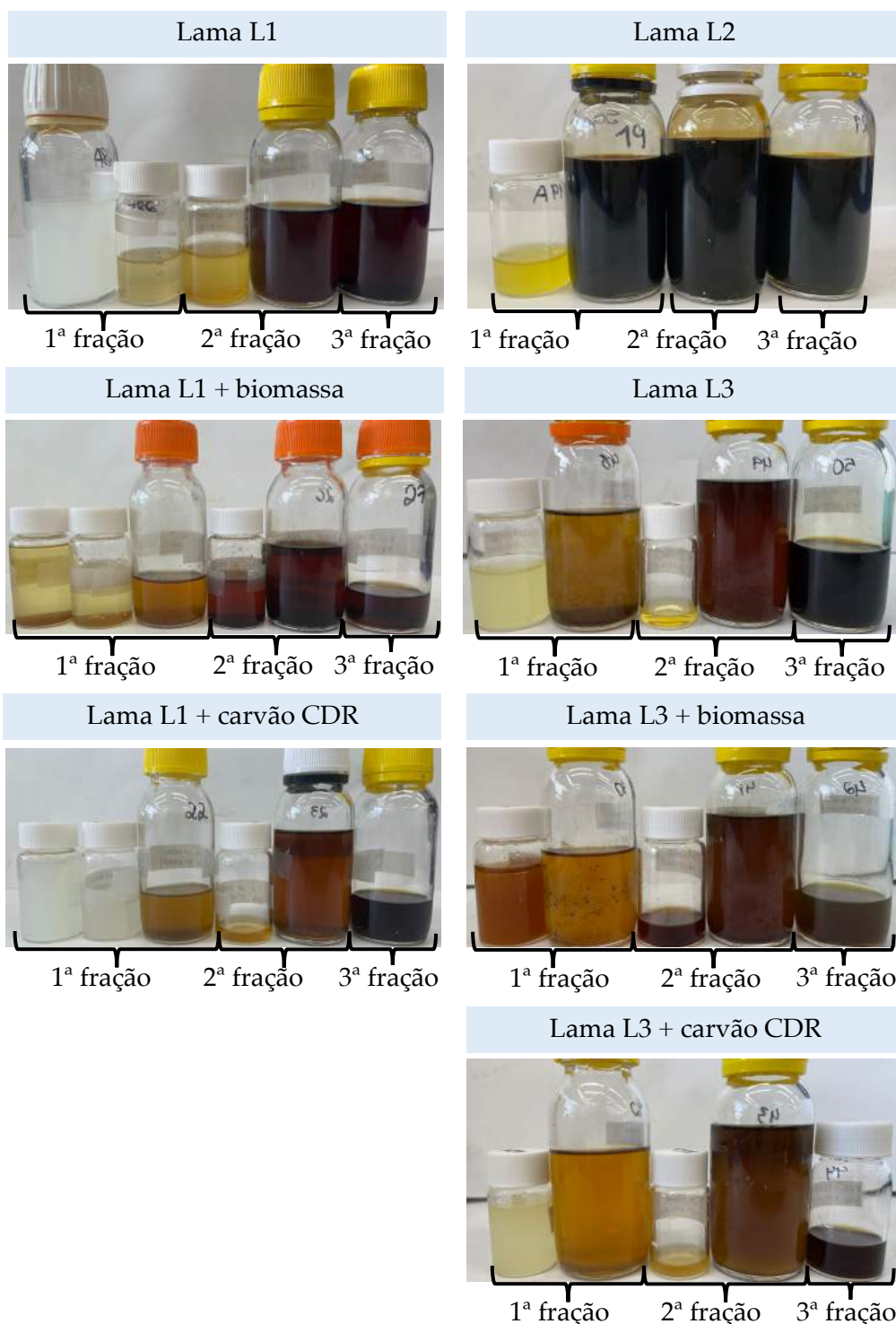


Figura 4.11 – Aspeto físico dos destilados obtidos.

Relativamente à figura 4.11 é importante notar que:

- As frações referidas na figura (1ª, 2ª e 3ª fração) correspondem aos primeiros 50mL, segundos 50mL, e restante volume de líquido recolhido (menor ou igual a 50mL) ao longo dos ensaios, respetivamente;

- Quando uma fração corresponde a dois frascos na figura, o primeiro é a fase aquosa e o segundo a fase orgânica, que foram separadas após a recolha dos 50mL;
- Quando a fração corresponde a três frascos, os dois primeiros são a fase aquosa, e o terceiro a orgânica, que foram separadas após a recolha dos 50mL

O aspeto dos destilados recolhidos é bastante semelhante de ensaio para ensaio, sendo que a maior diferença é na cor dos mesmos. No caso da lama L1 sem aditivos, os primeiros 3 frascos, correspondentes às fases aquosa e orgânica da primeira fração, e à fase aquosa da segunda fração, apresentam uma coloração semelhante, mais clara, quando comparada com os dois restantes frascos, que correspondem às fases orgânicas da segunda e terceira frações, que apresentam a mesma coloração (mais escura). Esta tendência verifica-se em quase todos os ensaios, à exceção do ensaio com a lama L2, no qual apenas há uma fase aquosa (primeiro frasco) com uma coloração mais clara, seguida de três fases orgânicas com coloração semelhante entre elas, e muito escura. Também o caso da lama L1 com biomassa difere do aspeto descrito para o ensaio com a lama L1, uma vez que apesar de as fases aquosa e orgânica da primeira fração apresentarem uma coloração clara, a fase aquosa da segunda fração apresenta uma coloração já mais escura, semelhante às fases orgânicas, o que acontece também com o ensaio da lama L3 com biomassa, o que pode indicar que tal ocorre como fruto da adição da biomassa como aditivo.

4.3.2.1 Fração Orgânica

A fração líquida orgânica obtida através dos ensaios realizados é, a par dos produtos sólidos, o produto com mais interesse em termos da sua potencial valorização. Para cada ensaio foram recolhidas 3 frações líquidas, tendo esta divisão sido feita com base em volume recolhido. Assim, os primeiros 50mL recolhidos constituem a primeira fração líquida, os segundos 50mL são a segunda fração, e o restante volume (inferior ou igual a 50mL) corresponde à terceira e última fração líquida recolhida. Estas frações representavam, na maioria dos casos, emulsões, pelo que foram separadas em fração aquosa e orgânica, nesses casos.

A fração orgânica foi caracterizada relativamente ao seu poder calorífico superior e teor de enxofre, cujos resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Composição das fases orgânicas obtidas quanto ao poder calorífico superior e teor de enxofre.

	Lama 1 + biomassa			Lama 1		
Fração	1	2	3	1	2	3
Volume/ temperatura	50mL, 95-100°C	50mL, 10-215 °C	13mL, 180-205°C	50mL, 90-100 °C	50mL, 100-195°C	37mL, 195-205 °C
Teor de enxofre (% m/m)	0,410 ± 0,005	0,315 ± 0,024	0,340 ± 0,081	0,153 ± 0,002	0,426 ± 0,013	0,375 ± 0,002
PCS (MJ/kg)	42,30 ± 1,79	43,89 ± 0,04	41,98 ± 2,28	43,67 ± 0,77	43,93 ± 0,04	44,30 ± 0,08
	Lama 2			Lama 1 + carvão CDR		
Fração	1	2	3	1	2	3
Volume/ temperatura	50mL, 95-240 °C	50mL, 240-283 °C	40mL, 200-265 °C	50mL, 98-100 °C	50mL, 100-213 °C	10mL, 150-189 °C
Teor de enxofre (% m/m)	0,731 ± 0,001	1,190 ± 0,037	0,846 ± 0,499	0,249 ± 0,005	0,377 ± 0,001	0,271 ± 0,005
PCS (MJ/kg)	43,76 ± 1,50	44,21 ± 0,05	44,03 ± 0,05	43,33 ± 0,34	44,26 ± 0,09	43,39 ± 0,01
	Lama 3			Lama 3 + biomassa		
Fração	1	2	3	1	2	3
Volume/ temperatura	50mL, 94-193 °C	50mL, 193-225 °C	20mL, 225-235 °C	50mL, 105-190 °C	50mL, 190-265 °C	15mL, 265-273 °C
Teor de enxofre (% m/m)	0,555 ± 0,031	0,532 ± 0,004	0,376 ± 0,012	0,473 ± 0,002	0,351 ± 0,001	0,367 ± 0,000
PCS (MJ/kg)	44,58 ± 0,23	44,37 ± 0,00	45,00 ± 0,04	44,40 ± 0,01	44,11 ± 0,07	44,88 ± 0,01
	Lama 3 + carvão CDR					
Fração	1	2	3			
Volume/ temperatura	50mL, 99-145 °C	50mL, 145-200 °C	50mL, 200-205 °C			
Teor de enxofre (% m/m)	0,372 ± 0,002	0,322 ± 0,002	0,244 ± 0,029			
PCS (MJ/kg)	44,16 ± 0,09	45,25 ± 0,55	40,60 ± 1,23			

O potencial de valorização da fração orgânica obtida passa pelo seu uso como combustível líquido, ou para *blending* com combustíveis líquidos. Assim, tanto o poder calorífico como o teor de enxofre são parâmetros relevantes de analisar. Relativamente ao poder calorífico, a tabela 4.7 resume os valores de PCS de alguns combustíveis líquidos, para comparação. ^[103]

Tabela 4.7 - Valores de referência de poder calorífico superior para combustíveis líquidos.^[103]

	PCS (MJ/kg)
<i>Gasolina</i>	44-46
<i>Diesel</i>	42-46
<i>Crude</i>	42-47

Como é possível observar na tabela 4.7, os valores de poder calorífico superior da gasolina, diesel e crude rondam os 42-47 MJ/kg, intervalo no qual se inserem todos os resultados obtidos para as frações orgânicas resultantes dos ensaios realizados. Assim, estas frações apresentam potencial para utilização como combustível, ou para *blending*.

Relativamente ao teor de enxofre, este é um parâmetro importante uma vez que, por os compostos de enxofre apresentarem um odor característico e forte, é importante que a quantidade dos mesmos não seja muito elevada, o que tornaria o produto pouco apelativo do ponto de vista do utilizador. Adicionalmente, há limites impostos por lei para o teor de enxofre permitido em combustíveis, cujos valores, estabelecidos pelo Decreto de Lei 89 – 2008, estão resumidos na tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Limites de teor de enxofre em combustíveis líquidos. ^[104]

	<i>Gasolina</i> (EN228)	<i>Fuelóleo</i> <i>nº3</i>	<i>Fuelóleo</i> <i>nº4 ATE</i>	<i>Fuelóleo</i> <i>nº4 BTE</i>	<i>Gasóleo</i> (EN590)	<i>Gasóleo</i> <i>de aquecimento</i>	<i>Petróleo</i>
<i>Teor máximo de enxofre</i>	10 mg/kg	1% m/m	3,0% m/m	1,0% m/m	50mg/kg	0,10% m/m	0,15% m/m

Os teores de enxofre das frações orgânicas obtidas nos ensaios estão entre 0,153% e 1,195%. Ao comparar estes valores com os máximos estabelecidos por lei para alguns combustíveis líquidos pode concluir-se que qualquer uma das frações orgânicas obtidas seria possível de utilizar como fuelóleo nº4 ATE. Tanto a gasolina como o gasóleo têm limites de teor de enxofre muito baixos (equivalentes a cerca de 0,001% e 0,005%, respetivamente), não havendo nenhuma fração obtida cujo teor de enxofre esteja próximo destes limites. O gasóleo de aquecimento e o petróleo têm limites de teor de enxofre próximos do valor mínimo obtido nos produtos líquidos destes ensaios, mas ainda assim inferiores aos mesmos. Os restantes combustíveis referidos na tabela 4.8 (fuelóleo nº3 e nº4 BTE) têm um limite de teor de enxofre de 1%, estando, portanto, dentro da gama de valores obtidos na caracterização dos produtos líquidos dos ensaios.

No caso específico da Eco-Oil, o teor de enxofre ideal para o fuelóleo comercializado é inferior a 0,5%, sendo que pode chegar a estar entre 0,5-1%. Assim, uma vez que o teor de

enxofre deste fuel atualmente se encontra abaixo do limite (1%), seria possível misturar estas frações com o produto, sem se ultrapassar este limite, tornando assim esta fração utilizável.

Apesar da possibilidade de *blending* destas frações com outras que reduziriam o teor de enxofre da mistura, foi testado um método para a dessulfurização das frações orgânicas com o auxílio de fio de cobre e palha de aço.

As frações orgânicas foram ainda caracterizadas por GC-FID, análise através da qual foi possível perceber quais os hidrocarbonetos que constituem estes produtos. Os cromatogramas obtidos encontram-se nas figuras C.0.1 a C.0.20 do ANEXO C, com o hidrocarboneto correspondente a cada pico identificado na imagem. Os gráficos das figuras 4.12 a 4.14 representam a distribuição dos números de carbono dos componentes dos destilados em cada uma das 3 frações recolhidas em cada ensaio, tendo sido esta caracterização feita por comparação com o padrão de hidrocarbonetos a partir de C8.

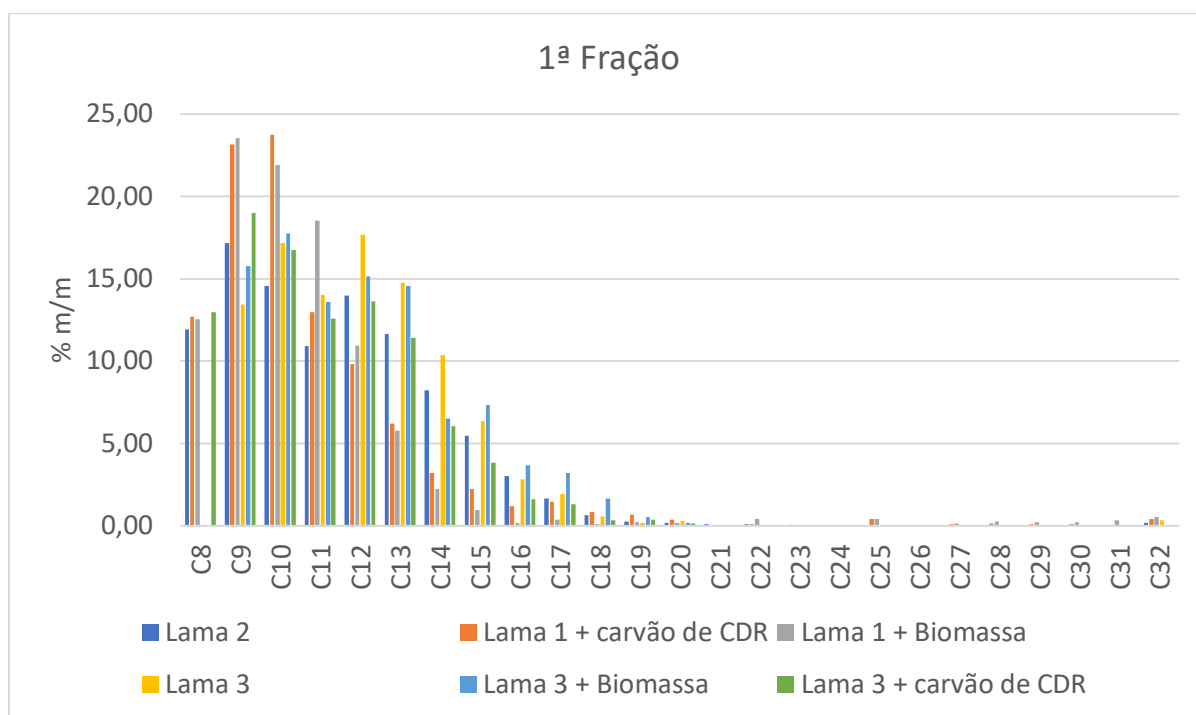


Figura 4.12 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as primeiras frações recolhidas (50mL) de destilado dos ensaios realizados.

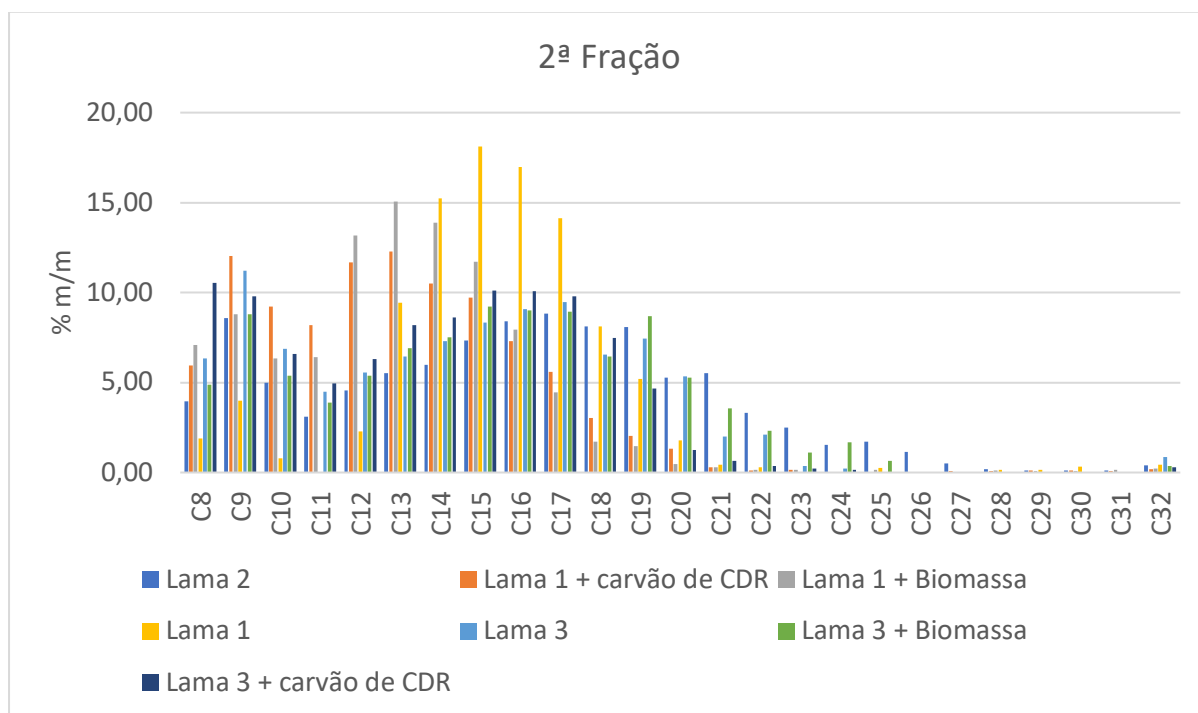


Figura 4.13 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as segundas frações recolhidas (50mL) de destilado dos ensaios realizados.

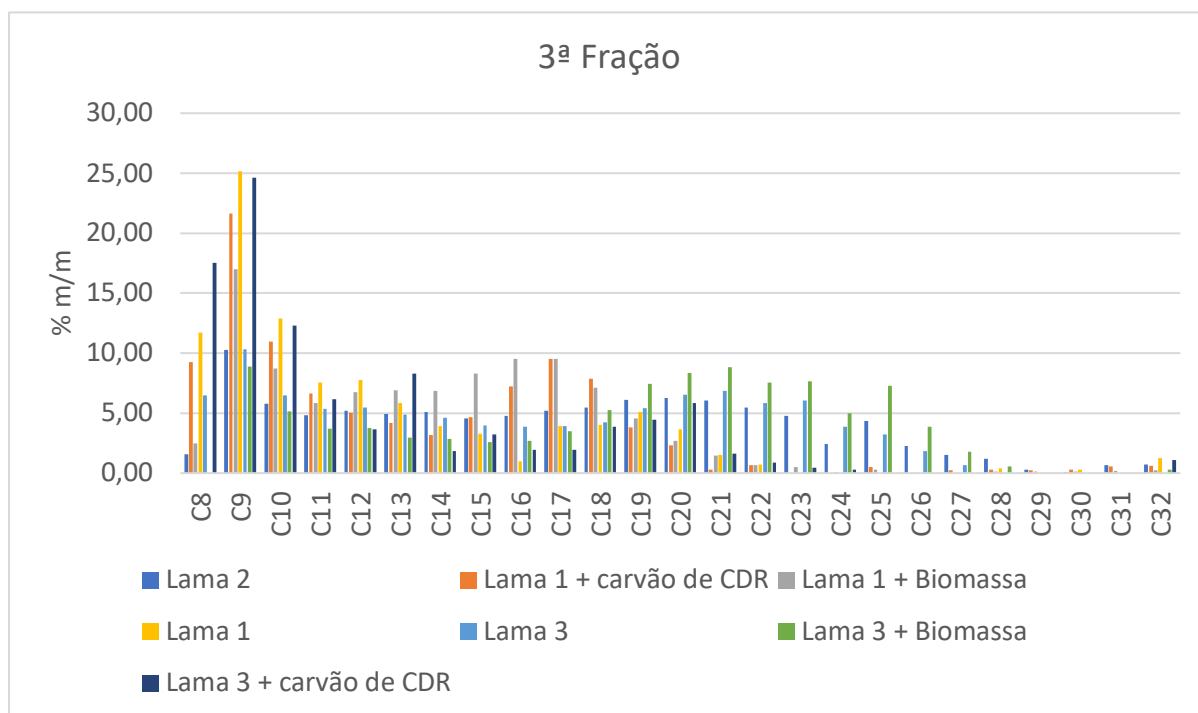


Figura 4.14 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as terceiras frações recolhidas (≤ 50 mL) de destilado dos ensaios realizados.

A primeira fração de destilado recolhida, com cerca de 50mL, é constituída maioritariamente por hidrocarbonetos com 8 a 15 carbonos em todos os ensaios, não havendo grandes discrepâncias entre eles. Na segunda fração abundam os hidrocarbonetos com 8 a 20 carbonos, havendo algumas diferenças entre ensaios no que toca ao número de carbonos mais abundante. Por exemplo, a 2ª fração do destilado resultante do ensaio com a lama 1 como matéria-prima tem uma maior percentagem de hidrocarbonetos C15 em relação aos outros hidrocarbonetos, e em relação aos restantes destilados. A terceira fração de destilado recolhida (cujo volume é variável dependendo do rendimento de líquido de cada ensaio, podendo ter até 50mL) tem uma composição mais uniforme. Há um pico óbvio na gama de hidrocarbonetos entre C8 e C10, mas os restantes compostos até C20 apresentam valores muito próximos para a maioria dos ensaios.

Para uma melhor análise, agruparam-se os hidrocarbonetos em grupos de 6 carbonos, considerando uma distribuição média nesse intervalo de carbonos. O último grupo engloba um intervalo de 7 carbonos.

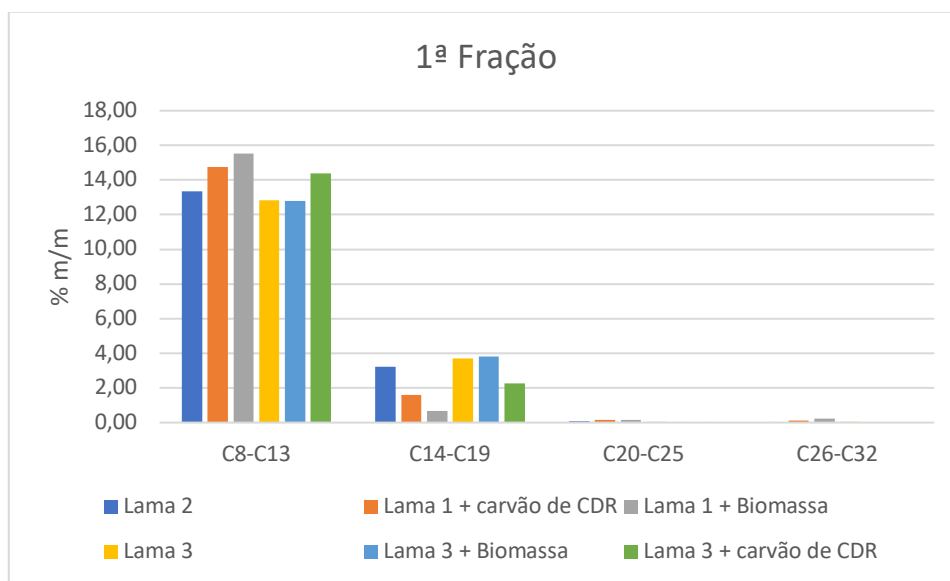


Figura 4.15 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as primeiras frações recolhidas (50mL) de destilado dos ensaios realizados, agrupados em conjuntos de 6-7 carbonos.

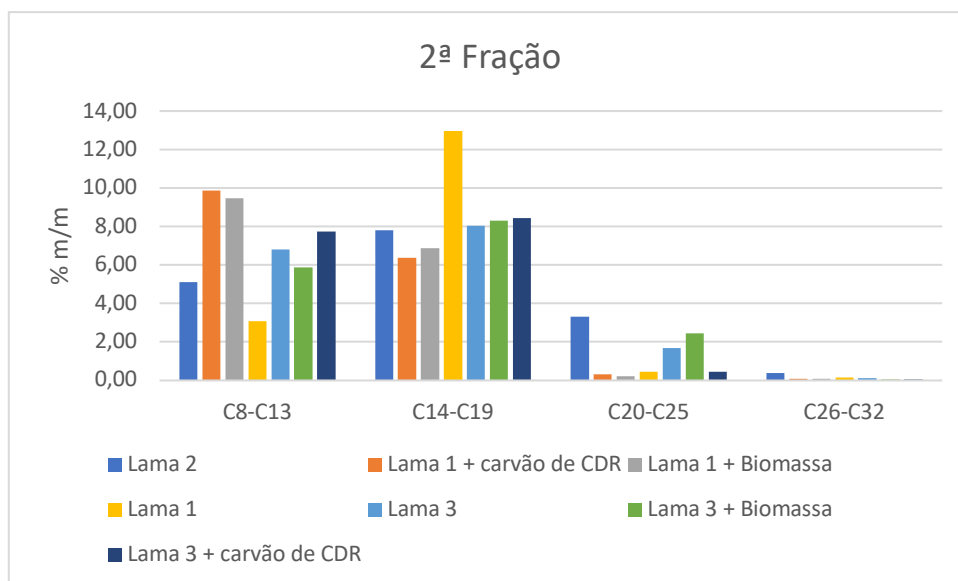


Figura 4.16 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as segundas frações recolhidas (50mL) de destilado dos ensaios realizados, agrupados em conjuntos de 6-7 carbonos.

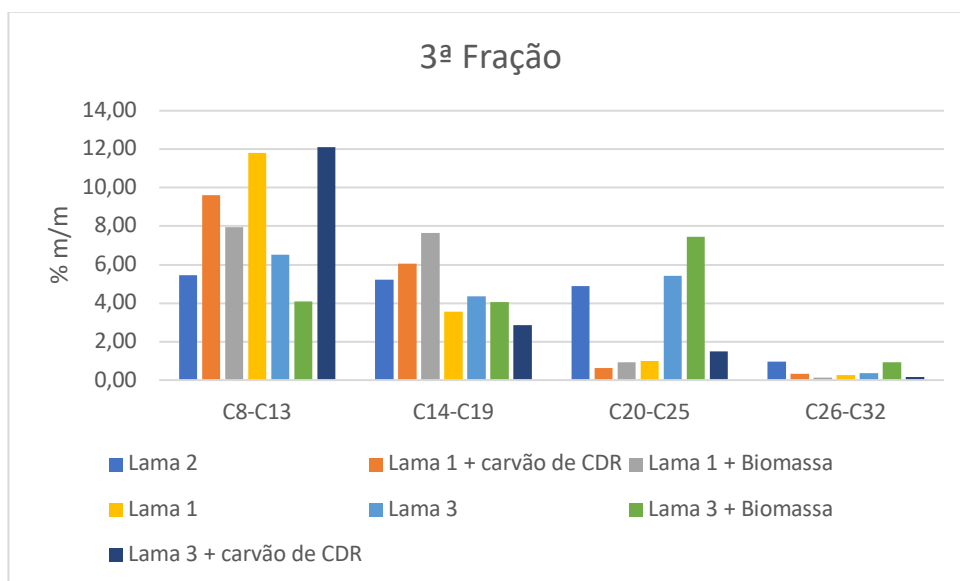


Figura 4.17 - Distribuição do número de carbonos dos compostos que constituem as terceiras frações recolhidas ($\leq 50\text{mL}$) de destilado dos ensaios realizados, agrupados em conjuntos de 6-7 carbonos.

Com os hidrocarbonetos agrupados desta forma, é possível perceber que a primeira fração de destilado de todos os ensaios é composta maioritariamente por compostos C8 a C13, não havendo grandes discrepâncias de ensaio para ensaio. Na segunda fração já se observam algumas diferenças, destacando-se o destilado da lama 1, composto por hidrocarbonetos menos voláteis em comparação com as restantes matérias-primas, e as misturas de lama 1 com carvão de CDR e com biomassa, ricas em hidrocarbonetos mais voláteis. A 2ª fração do destilado obtido através da lama 2 apresenta uma distribuição mais uniforme entre os conjuntos de hidrocarbonetos. No caso da terceira fração, destacam-se a lama 1 sem aditivos, a lama 1 com carvão de CDR, e a lama 3 com carvão de CDR pela sua composição maioritária em compostos de C8 a C13. A lama 3 com biomassa origina uma terceira fração de destilado mais rica em hidrocarbonetos mais pesados (C20-C25).

De modo geral, a distribuição de hidrocarbonetos ao longo das três frações de destilado recolhidas é a mais lógica, sendo a primeira fração mais rica em hidrocarbonetos mais voláteis (fração foi recolhida a temperaturas mais baixas), a segunda fração já contém hidrocarbonetos com um número de carbonos superior (menos voláteis), e na terceira fração encontra-se uma maior quantidade de hidrocarbonetos mais pesados quando comparada com as restantes frações, apesar de conter também ainda alguns compostos mais voláteis.

4.3.3 Produto Gasoso

No ensaio com recolha de gases em sacos *Tedlar*, foram recolhidos quase 10L de gases formados ao longo do ensaio de DS-CH. A recolha foi feita em sacos de 1L, pelo que este

produto gasoso está dividido em frações, sendo possível analisar cada uma delas individualmente, e desta forma ter uma percepção da variação da composição do gás ao longo do ensaio. O quinto saco recolhido rebentou, pelo que a quinta fração gasosa foi perdida. As restantes foram analisadas com um analisador de gases GFM410, através do qual é possível detetar os níveis de CH₄, CO₂, O₂, H₂S e CO, dentro dos limites apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Limites de deteção do analisador de gases [106].

COMPOSTO	LIMITE DE DETEÇÃO
CH ₄	0-100 %
CO ₂	0-100%
O ₂	0-25%
H ₂ S	<1500 ppm
CO	< 1000 ppm

Apesar de se terem recolhido 9 sacos *Tedlar* para que se pudesse ter uma noção da variação de libertação de gases ao longo do ensaio, os resultados obtidos não seguiram nenhuma tendência, tendo-se excedido os limites de deteção em alguns casos. Detetou-se metano em valores entre 2,8 e 80,2%, tendo-se excedido os limites de deteção em algumas frações. No caso do dióxido de carbono os limites de deteção não foram excedidos, e obtiveram-se valores de 0-3,5%. O mesmo sucedeu com o oxigénio, estando os valores compreendidos entre 16,1 e 21% (valores próximos dos da composição do ar atmosférico, o que é indicativo de entrada de ar para os sacos aquando da sua recolha ou da análise). O monóxido de carbono excedeu os limites em todas as frações analisadas, estando por isso sempre acima dos 1000 ppm, e no caso do sulfeto de hidrogénio, os limites foram excedidos em algumas frações, mas nas restantes obtiveram-se valores entre os 125 e os 1122ppm.

4.4 Diagrama de Van Krevelen

Um diagrama de Van Krevelen relaciona a razão atómica H/C com a razão atómica O/C de um produto ou matéria-prima. A figura 4.18 representa o diagrama de Van Krevelen para as matérias-primas utilizadas (lamas de hidrocarbonetos, biomassa, carvão de CDR e resíduo oleoso) e para os carvões produzidos nos ensaios de DS-CH, bem como alguns valores encontrados na literatura para comparação.

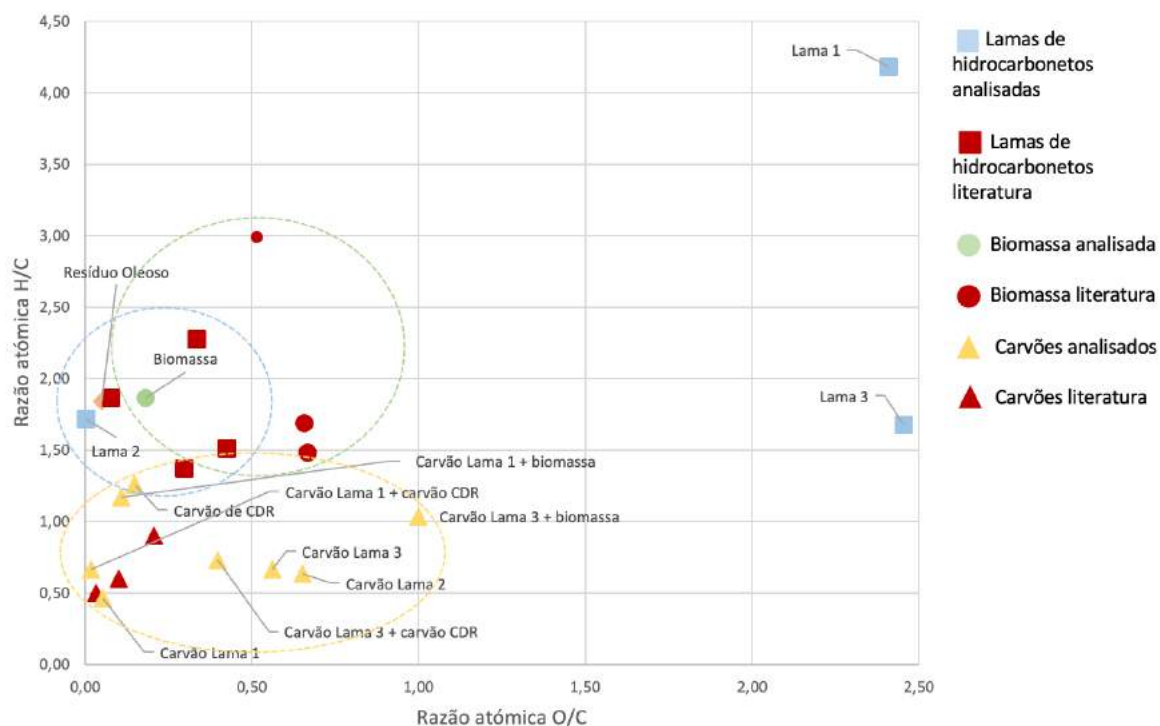


Figura 4.18 - Diagrama de Van Krevelen das matérias-primas e dos carvões produzidos.

Como é possível observar pelo diagrama da figura 4.18 as razões H/C e O/C das lamas L1 e L3 são bastante elevadas, e bastante diferentes das da lama L2 e das lamas de hidrocarbonetos relatadas na literatura. Isto deve-se ao facto de as lamas L1 e L3 serem muito pobres em carbono (<20% em ambos os casos). No caso da lama L1, o teor de humidade é muito elevado (próximo de 50%, o que faz com que o seu teor de oxigénio seja muito elevado, aumentando assim a razão O/C e H/C. No caso da lama L3, apesar de não ser tão rica em água, a análise elementar indica que contém bastante oxigénio na sua composição, aumentando assim a razão O/C. No caso das lamas referidas na literatura, as razões H/C e O/C são referentes às lamas secas, o que justifica esta grande discrepância de resultados relativamente às lamas analisadas. Por esse motivo, a figura 4.19 representa o diagrama de Van Krevelen com as matérias-primas e carvões obtidos, à exceção das lamas L1 e L3 de modo que se possa analisar melhor os valores.

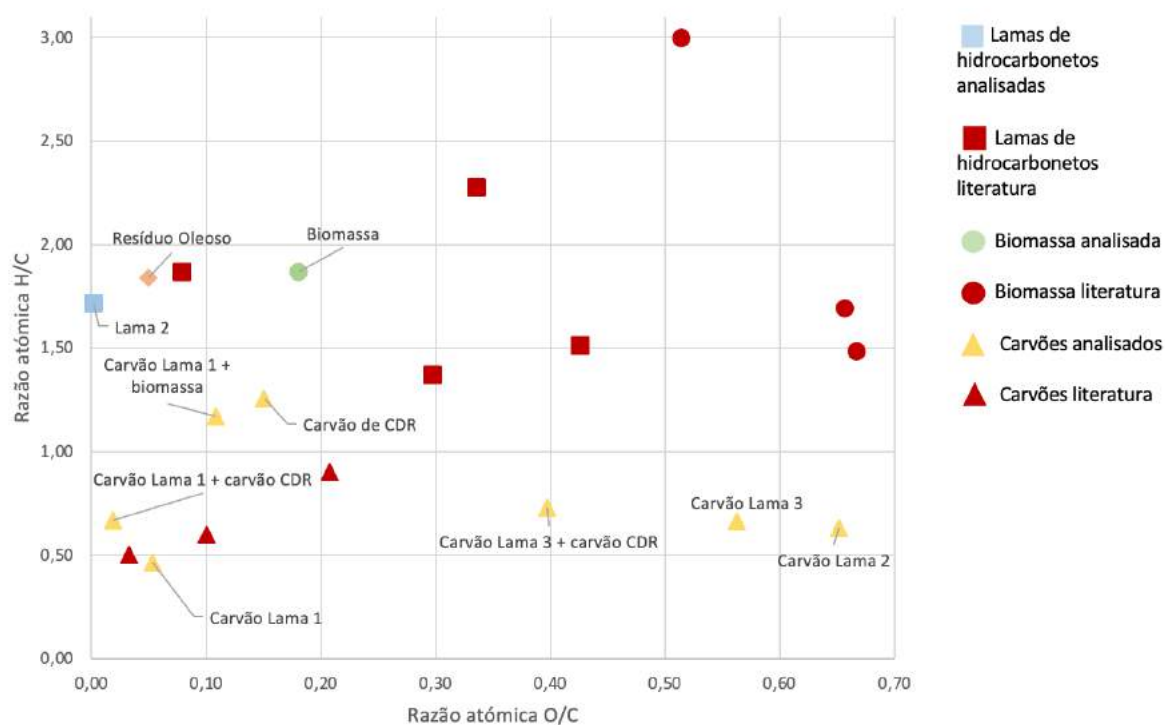


Figura 4.19 - Diagrama de Van Krevelen das matérias-primas e dos carvões produzidos, excluindo a lama L1 e L3.

A lama 2, contrariamente às anteriormente mencionadas, apresenta razões O/C e H/C próximas das lamas da literatura. Uma vez que se trata de um material altamente heterogêneo e com composição muito variável, a diversidade de valores da literatura era expectável, no entanto, todos os valores relativos a lamas de hidrocarbonetos encontram-se entre os 1,25 e os 2,30 para a razão H/C, e entre os 0,08 e 0,67 para a razão O/C, estando a lama 2 fora desta gama apenas por apresentar uma razão O/C inferior a 0,08. No caso da biomassa, o valor obtido para a razão O/C difere dos da literatura em cerca de 0,50, e a razão H/C é bastante semelhante à maioria dos valores de literatura apresentados na figura 4.19. Já o carvão de CDR apresenta valores das duas razões atômicas bastante próximos dos valores encontrados na literatura.

Os carvões obtidos através dos ensaios de DS-CH apresentam razões atômicas H/C bastante próximas uns dos outros e dos valores da literatura (0,47-1,17), no entanto, as razões O/C são bastante discrepantes umas das outras, sendo os valores dos carvões obtidos no ensaio com a lama 2, lama 3 e lama 3 + carvão de CDR os mais distantes dos valores da literatura.

4.5 Valorização dos produtos

Para além da importância de reciclar resíduos, como é o exemplo das lamas de hidrocarbonetos estudadas no presente trabalho, também a valorização dos produtos obtidos é

extremamente relevante. Dos ensaios realizados resultou um produto líquido (que foi separado numa fase aquosa e uma orgânica), um carvão, e gases não condensáveis. Dos quatro produtos referidos, apenas a fase aquosa do produto líquido não será transformada num produto transacionável ou passível de utilizar no próprio processo. O seu fim será, à semelhança da fase aquosa obtida na separação trifásica de resíduos existente na Eco-Oil, o rio Sado, passando primeiro por um tratamento adequado, já existente na instalação. Assim, este capítulo foca-se nos restantes produtos.

4.5.1 Dessulfurização das frações orgânicas

A valorização das frações líquidas orgânicas obtidas nos ensaios de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica passa pelo seu uso como combustível ou para *blending* com outros combustíveis, sendo uma opção a sua mistura com o fuelóleo produzido na Eco-Oil. Assim, é de extrema importância o estudo da sua dessulfurização, uma vez que os teores de enxofre de algumas das frações obtidas excedem os limites permitidos para combustíveis líquidos.

4.5.1.1 Dessulfurização

Foram realizados ensaios de dessulfurização de forma a potenciar a valorização das frações orgânicas obtidas como combustíveis líquidos ou para *blending* com combustíveis. Para estes ensaios utilizou-se fio de cobre.

No primeiro ensaio, onde se tentou replicar os ensaios de DS-CH, colocou-se fio de cobre não só no balão, juntamente com a lama e o resíduo (neste caso foi utilizada a lama L2, uma vez que foi a que apresentou maior teor de enxofre nos seus destilados), mas também na alonga situada depois do condensador.

O ensaio foi semelhante aos anteriormente descritos, sendo que houve projeções de lama, tendo por isso sido interrompido, e invalidado. No entanto, antes das projeções foi possível observar que o fio de cobre situado na alonga se encontrava negro (figura 4.20).



Figura 4.20 - Fio de cobre após passagem de destilado.

Com este resultado foi possível concluir que o fio de cobre funciona como adsorvente dos compostos sulfurados, e que o método de dessulfurização pode ser aplicado apenas ao destilado, ao invés de ser aplicado também no balão (o que, numa escala industrial, também seria mais fácil de implementar).

O ensaio realizado com o fio de cobre na cabeça de destilação teve resultados semelhantes aos anteriormente descritos. Apesar de o ensaio ter resultado em projeções de lama e por isso ter sido invalidado, antes de estas projeções ocorrerem, foi possível verificar uma alteração na cor do fio de cobre (figura 4.21), o que pode ser indicativo da sua ação de adsorvente de compostos sulfurados, como era pretendido.



Figura 4.21 – Fio de cobre após passagem de gases.

As projeções são um problema recorrente em montagens com estas dimensões (escala laboratorial) uma vez que a distância entre equipamentos é muito curta. Neste caso, o balão

encontra-se muito próximo da cabeça de destilação e do condensador, o que pode resultar em projeções da lama ou da mistura de lama para os equipamentos próximos quando esta está a ser destilada, resultantes do borbulhar da mistura aquando do seu aquecimento, ou mesmo de pequenas bolhas de água que possam formar-se no meio da matriz a ser destilada. Num reator de maiores escalas, por exemplo, este seria um resultado menos provável. Assim, apesar de o ensaio ter resultado em projeções de lama, os resultados da alteração de coloração do fio de cobre anteriores a essas projeções são indicativos do potencial de aplicar uma fase de dessulfurização à saída do reator (no caso da aplicação deste processo à escala industrial).

Com base nos resultados do primeiro ensaio de dessulfurização, através do qual se concluiu que o passo de dessulfurização poderia ser aplicado apenas às frações orgânicas, no fim do processo, foi realizado um novo ensaio de dessulfurização, desta vez a duas frações orgânicas obtidas nos ensaios de DS-CH. As frações escolhidas foram a segunda fração do ensaio com a lama L2, e a segunda fração do ensaio com a lama L1, sendo a primeira a fração com maior teor de enxofre, e a última a fração com maior teor de enxofre não proveniente da lama L2.

Tabela 4.10 - Características e condições de obtenção das frações orgânicas utilizadas nos ensaios de dessulfurização.

	<i>Lama 2</i>	<i>Lama 1</i>
<i>Fração</i>	2	2
<i>Volume/temperatura</i>	50mL, 240-283 °C	50mL, 100-195°C
<i>Teor de enxofre (% m/m)</i>	1,190	0,426

Assim, inicialmente testou-se a possibilidade de dessulfurização das frações orgânicas com fio de cobre à temperatura ambiente, tendo sido colocados pedaços de fio de cobre num frasco com 10mL das frações mencionadas. Os frascos foram deixados em repouso de um dia para o outro, não tendo ocorrido alterações na cor dos fios.

Tendo em conta estes resultados, o conteúdo dos frascos (fio de cobre e frações orgânicas) foi transferido para um balão de fundo redondo, que foi colocado numa manta de aquecimento, e ligado a um condensador de bolas, de forma a não se perder destilado. O objetivo deste ensaio seria avaliar o potencial de dessulfurização do fio de cobre com temperaturas mais elevadas.

De forma a avaliar o poder de dessulfurização do cobre, as frações sujeitas a estes ensaios foram recolhidas e o seu teor de enxofre foi novamente analisado. Os resultados deste ensaio estão resumidos na tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resultados e condições dos ensaios de dessulfurização com fio de cobre.

	<i>Lama 2</i>	<i>Lama 1</i>
<i>Fração</i>	2	2
<i>Massa de fase orgânica (g)</i>	9,2	9,1
<i>Teor de enxofre original (% m/m)</i>	1,190	0,426
<i>Massa de fio de cobre (g)</i>	6,092	4,445
<i>Teor de enxofre após dessulfurização (% m/m)</i>	1,027	0,313
<i>Redução teor de enxofre (%/g de fio de cobre)</i>	0,03	0,03
<i>Razão entre massa de fio de cobre e de fase orgânica (%)</i>	66	49

Para além do fio de cobre, e devido ao preço elevado do cobre, foi ainda realizado o mesmo ensaio com palha de aço, uma vez que o seu preço é mais reduzido. O procedimento foi idêntico, e os resultados estão resumidos na tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Resultados e condições dos ensaios de dessulfurização com palha de aço.

	<i>Lama 2</i>	<i>Lama 1</i>
<i>Fração</i>	2	2
<i>Massa de fase orgânica (g)</i>	9,2	9,1
<i>Teor de enxofre original (% m/m)</i>	1,190	0,426
<i>Massa de palha de aço (g)</i>	3,380	6,319
<i>Teor de enxofre após dessulfurização (% m/m)</i>	1,061	0,288
<i>Redução teor de enxofre (%/g de palha de aço)</i>	0,04	0,02
<i>Razão entre massa de palha de aço e de fase orgânica (%)</i>	37	69

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que tanto o fio de cobre como a palha de aço reduzem o teor de enxofre das fases orgânicas quando colocados em contacto com as mesmas, com aquecimento. Com estes ensaios procurava-se apenas um resultado qualitativo, e não quantitativo, uma vez que as quantidades de fio de cobre e palha de aço foram definidas através de uma análise visual da coloração dos mesmos, estando, portanto, sujeitas a erros. Assim, não é possível concluir, com estes ensaios em específico, qual dos dois terá melhor desempenho na dessulfurização das fases orgânicas, no entanto, a palha de aço apresenta a vantagem de ter um custo mais reduzido.

Seria relevante estudar em maior detalhe qual a razão agente dessulfurizante/fase líquida que maximiza a redução de enxofre na fase orgânica, entre outros fatores, bem como estudar potenciais métodos de recuperação dos agentes dessulfurizantes, uma vez que se trata de elementos metálicos, e, não sendo regenerados, constituem resíduos sólidos.

4.5.2 Ativação de carvões

Após a ativação dos carvões com KOH, estes foram enviados para análise de porosimetria para determinação da sua área superficial, de forma a perceber o seu potencial como carvões ativados. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Resultados da área superficial dos carvões ativados.

	<i>Carvão Lama 1</i>	<i>Carvão Lama 1 + Biomassa</i>	<i>Carvão Lama 1 + carvão de CDR</i>	<i>Carvão Lama 2</i>	<i>Carvão Lama 3</i>	<i>Carvão Lama 3 + Biomassa</i>	<i>Carvão Lama 3 + carvão de CDR</i>
Área superficial (m²/g)	97,81	3,27	33,38	6,01	55,53	34,29	50,28

Os resultados obtidos foram bastante discrepantes de carvão para carvão, sendo o valor mais baixo de cerca de 3 m²/g, e o mais alto de cerca de 98 m²/g. Na literatura encontram-se referências de áreas superficiais de carvões ativados entre 950 e 2000 m²/g, e entre 1000 e 1500 m²/g, dependendo da referência, valores estes que estão bastante acima dos resultados obtidos, o que indica que estes carvões não têm características favoráveis para serem utilizados como carvões ativados. ^{[107][108]} Estas baixas áreas superficiais, e consequente má qualidade dos carvões ativados pode ser devida à presença de compostos orgânicos nos poros dos carvões, obstrução resultante da origem dos carvões (lamas ricas em hidrocarbonetos). Assim, conclui-se que o método de ativação utilizado (com KOH) não é o indicado para este tipo de carvões, e propõe-se o estudo de outros métodos de ativação mais indicados, como por exemplo a ativação com vapor (*steam activation*).

4.6 Balanço Material e Energético

4.6.1 Balanço Mássico

Tendo em conta os cenários descritos na secção de materiais e métodos, os balanços mássicos estão representados nas tabelas 4.14 a 4.17.

Tabela 4.14 - Balanço mássico à escala laboratorial.

Matérias-primas	Entradas (g)				Saídas (g)				
	Lama	Aditivo	Resíduo oleoso	TOTAL	Fase orgânica	Fase aquosa	Carvão	Gás	TOTAL
Lama 1	92,52	-	84,98	177,50	71,10	47,27	42,43	16,71	177,50
Lama 1 + biomassa	66,90	33,45	85,64	185,99	59,55	46,35	59,24	20,84	185,99
Lama 1 + carvão de CDR	66,97	33,48	85,85	186,30	64,05	32,94	67,53	21,78	186,30
Lama 2	99,25	-	83,88	183,14	112,63	5,70	43,92	20,89	183,14
Lama 3	101,16	-	85,45	186,61	89,89	12,03	67,24	17,45	186,61
Lama 3 + biomassa	66,34	33,17	85,82	185,33	76,72	21,03	72,13	15,46	185,33
Lama 3 + carvão de CDR	67,13	33,57	86,01	186,71	79,84	9,77	77,34	19,77	186,71

Tabela 4.15 - Balanço mássico à escala industrial, de acordo com o cenário 1 (quantidades de lamas enviadas para aterro em 2021).

Matérias-primas	Entradas (ton)				Saídas (ton)				
	Lama	Aditivo	Resíduo oleoso	TOTAL	Fase orgânica	Fase aquosa	Carvão	Gás	TOTAL
Lama 1	112,04	-	102,92	214,96	86,10	57,24	51,38	20,23	214,96
Lama 1 + biomassa	112,04	56,02	143,42	311,48	99,73	77,63	99,22	34,90	311,48
Lama 1 + carvão de CDR	112,04	56,02	143,63	311,69	107,16	55,11	112,98	36,43	311,69
Lama 2	19,52	-	16,50	36,02	22,15	1,12	8,64	4,11	36,02

Tabela 4.16 - Balanço mássico à escala industrial, de acordo com o cenário 2 (quantidades de lamas enviadas para aterro em 2022).

Matérias-primas	Entradas (ton)				Saídas (ton)				
	Lama	Aditivo	Resíduo oleoso	TOTAL	Fase orgânica	Fase aquosa	Carvão	Gás	TOTAL
Lama 1	170,28	-	156,41	326,69	130,86	86,99	78,10	30,75	326,69
Lama 1 + bio-massa	170,28	85,14	217,97	473,39	151,57	117,98	150,79	53,05	473,39
Lama 1 + carvão de CDR	170,28	85,14	218,29	473,71	162,87	83,76	171,71	55,37	473,71
Lama 2	269,44	-	227,71	497,15	305,74	15,47	119,22	56,72	497,15

Tabela 4.17 - Balanço mássico à escala industrial, de acordo com uma estimativa das quantidades de lama 3.

Matérias-primas	Entradas (ton)				Saídas (ton)				
	Lama	Aditivo	Resíduo oleoso	TOTAL	Fase orgânica	Fase aquosa	Carvão	Gás	TOTAL
Lama 3	288,00	-	243,29	531,29	255,92	34,24	191,45	49,69	531,29
Lama 3 + bi-omassa	288,00	144,00	372,54	804,54	333,03	91,27	313,12	67,11	804,54
Lama 3 + carvão de CDR	288,00	144,00	368,99	800,99	342,50	41,91	331,78	84,80	800,99

4.6.2 Balanço Energético

Para o balanço energético calcularam-se então os poderes caloríficos inferiores de forma a averiguar a energia presente nos produtos resultantes do processamento de 1kg de lama. Os resultados obtidos estão na tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Energia contida nas lamas e nos produtos obtidos no processamento de 1 kg de lamas, com base nos poderes caloríficos inferiores e nos rendimentos.

Energia contida nos produtos por 1kg de lama processada (MJ)			
	Fração Orgânica	Carvão	Gases
Lama 1	22,66	3,65	1,18
Lama 1 + Biomassa	25,22	17,21	2,04
Lama 1 + carvão de CDR	27,97	14,83	3,22
Lama 2	33,47	14,31	1,38
Lama 3	26,68	8,26	1,13
Lama 3 + Biomassa	33,78	18,57	1,53
Lama 3 + carvão de CDR	35,34	17,72	1,93

Com base nos valores da tabela 4.18 e da energia contida nas matérias-primas, calculou-se quanta da energia das matérias-primas é recuperada nos produtos. Assim, a tabela 4.19 resume os valores obtidos do total de energia recuperada nos produtos obtidos, e também desta recuperação de energia discriminada por tipo de produto, para cada ensaio.

Tabela 4.19 – Valores de recuperação de energia total e por produto.

Recuperação de energia (%)				
	Total	Fração Orgânica	Carvão	Gás
Lama 1	64	53	9	3
Lama 1 + Bio-massa	71	40	27	3
Lama 1 + carvão de CDR	65	40	21	5
Lama 2	78	53	23	2
Lama 3	68	50	16	2
Lama 3 + Bio-massa	70	44	24	2
Lama 3 + carvão de CDR	65	42	21	2

A recuperação de energia esteve sempre entre os 60 e os 80%, sendo que a fração orgânica dos destilados foi sempre o produto com maior percentagem de recuperação energética. Os ensaios em que se processa lamas sem aditivos corresponderam a uma maior recuperação de energia nas frações orgânicas, reduzindo este valor com a adição de biomassa ou carvão de

CDR. A redução de recuperação no destilado foi sempre acompanhada de um aumento na energia recuperada através do carvão, o que é indicativo de que o carbono contido nas matérias-primas tende a ficar mais no produto sólido quando se utilizam aditivos. A energia recuperada nos gases foi sempre bastante reduzida e constante, estando sempre entre os 2 e os 5%. O ensaio no qual se recuperou mais energia foi com a lama 2, atingindo 78%, e recuperou-se menos energia quando se utilizou a lama 1 sem aditivos (64%).

Para além do cálculo da energia contida nas matérias-primas e produtos, calcularam-se os gastos energéticos ao longo do processo, considerando que estes gastos estão divididos nas quatro etapas do processo descritas na secção de materiais e métodos e tendo em conta os rendimentos dos ensaios com cada matéria-prima. Estes resultados encontram-se resumidos na tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Gastos energéticos para processamento de 1kg de lama.

Gastos energéticos para processamento de 1kg de lama (MJ)					
	Evaporação da fase aquosa	Destilação da fase orgânica	Aquecimento do sólido	Conversão da matéria-prima em carvão	Total
Lama 1	1,22	0,38	0,17	2,02	3,80
Lama 1 + biomassa	1,22	0,44	0,34	3,03	5,04
Lama 1 + carvão de CDR	1,22	0,48	0,36	3,03	5,10
Lama 2	0,27	0,57	0,17	3,73	4,73
Lama 3	0,15	0,44	0,25	3,73	4,58
Lama 3 + biomassa	0,15	0,57	0,41	5,64	6,78
Lama 3 + carvão de CDR	0,15	0,59	0,44	5,62	6,80

Como é possível observar pelos resultados obtidos, o processo com a lama 1 como matéria-prima é o que gasta menos energia no processamento de 1kg de lama. Este valor mais reduzido pode dever-se ao facto de, apesar de a lama 1 ser a que tem maior teor de água, e por isso gastar mais energia na etapa de evaporação da mesma, resta menos quantidade de matéria-prima para destilar, o que reduz os gastos nessa etapa, e apresenta ainda menor rendimento de carvão, despendendo por isso menos energia na conversão da matéria-prima em carvão e também no aquecimento até à temperatura máxima atingida (300°C).

De forma contrária, a lama 3 com carvão de CDR é a que apresenta maior gasto de energia para processamento de 1kg de lama. Esta lama é a que contém menos água na sua composição, pelo que a etapa de evaporação da mesma não é relevante para o total de gastos

de energia. No entanto, o rendimento de produto sólido no processamento desta lama com o carvão de CDR como aditivo é o mais elevado de entre todas as misturas de matérias-primas estudadas, o que faz aumentar os custos de aquecimento de sólido e de transformação em carvão. O total de energia gasta no processamento de 1kg de lama 3 com a biomassa como aditivo é bastante próximo do anteriormente referido, uma vez que apresentam rendimentos semelhantes de carvão e destilado, e, sendo a mesma lama, a energia para evaporação de água é a mesma.

O mesmo sucede com o processamento de 1kg de lama 1 com os dois aditivos (biomassa ou carvão de CDR), sendo por isso o total de gastos energéticos bastante próximo. Em comparação com a lama 3 e os aditivos, a fase de evaporação de água representa um maior gasto energético, devido ao maior teor de água da lama em causa, e os gastos relacionados com a formação de carvão são mais reduzidos, devido ao menor rendimento deste produto.

As lamas 2 e 3 sem aditivos apresentam um total de energia despendida no processamento de 1kg de matéria-prima também muito próximos.

Com o balanço energético foi possível obter o total de energia que é necessário fornecer ao processo em questão, tendo-se avaliado cada conjunto de matérias-primas de forma separada. Como referido anteriormente, o produto gasoso produzido é utilizado para fornecer parte deste calor, pelo que, através do rendimento deste produto, do seu poder calorífico, e do valor de energia necessária para cada cenário, foi calculada a quantidade necessária de combustível adicional (neste caso, fuelóleo) para colmatar as necessidades energéticas. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Quantidade de fuelóleo necessária para colmatar necessidades energéticas.

Para 1kg de lama				
	Total Energia necessária (MJ)	Energia fornecida pelo produto gasoso (MJ)	Energia necessária após utilização de gás (MJ)	Quantidade de fuelóleo necessária (g)
Lama 1	3,80	1,18	2,62	63
Lama 1 + biomassa	5,04	2,04	2,99	72
Lama 1 + carvão de CDR	5,10	3,22	1,87	45
Lama 2	4,73	1,38	3,35	80
Lama 3	4,58	1,13	3,45	83
Lama 3 + biomassa	6,78	1,53	5,25	126
Lama 3 + carvão de CDR	6,80	1,93	4,88	117

ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÓMICA

5.1 Estudo preliminar

Para obter preços de unidades de pirólise de escalas reduzidas (1-2 toneladas por dia) contactaram-se cerca de 36 empresas, das quais 11 responderam, algumas indicando que a capacidade mínima estaria acima das 2 toneladas diárias. Assim, apenas duas empresas, das que responderam, indicaram ter unidades de pirólise para as capacidades indicadas, pelo que se considerou uma média dos orçamentos de ambas as empresas.

Tabela 5.1 - Orçamentos para os equipamentos, fornecidos por duas empresas.

Propostas orçamento instalação pirólise	Beston Group Co.	Henan Mingjie Environmental Equipment Co.	Valor considerado (média)
Preço (€)	40 807	37 970	39 388,5

Com base neste custo de investimento, nos preços definidos na tabela 3.5 e nas quantidades referidas no balanço mássico, fez-se o estudo preliminar de viabilidade económica, cujos resultados se encontram na tabela 5.2.

Tabela 5.2 -Resultados do estudo de viabilidade económica preliminar.

	Cenário	Custos (€)				Proveitos (€)		Balanço (€)
		Resíduo oleoso	Eletricidade	Fuelóleo	Aditivo	Carvão	Destilado	
Lama 1	2021, C.A.	36 020,66 €	1 269,09 €	6 012,66 €	-	70 896,84 €	43 044,97 €	70 639,41 €
	2021 C.C.					6 427,98 €		6 170,55 €
Lama 1 + biomassa	2021, C.A.	50 197,44 €	1 903,63 €	4 022,50 €	3 781,35 €	136 905,35 €	49 868,15 €	126 868,59 €
	2021 C.C.					12 412,75 €		2 375,99 €
Lama 1 + carvão de CDR	2021, C.A.	50 270,44 €	1 903,63 €	2 517,49 €	8 761,53 €	147 879,36 €	53 579,48 €	138 005,76 €
	2021 C.C.					13 407,73 €		3 534,12 €
Lama 2	2021, C.A.	5 773,89 €	221,10 €	784,07 €	-	11 918,83 €	11 075,18 €	16 214,95 €
	2021 C.C.					1 080,64 €		5 376,75 €
Lama 1	2022, C.A.	54 744,72 €	1 928,78 €	9 138,13 €	-	107 750,04 €	65 420,37 €	107 358,79 €
	2022 C.C.					9 769,34 €		9 378,09 €
Lama 1 + biomassa	2022, C.A.	76 290,79 €	2 893,16 €	11 392,91 €	5 746,95 €	208 070,72 €	75 790,33 €	187 537,24 €
	2022 C.C.					18 865,08 €		(1 668,40) €
Lama 1 + carvão de CDR	2022, C.A.	50 270,44 €	1 903,63 €	9 113,25 €	13 315,90 €	147 879,36 €	53 579,48 €	126 855,63 €
	2022 C.C.					13 407,73 €		(7 616,01) €
Lama 2	2022, C.A.	79 698,63 €	3 051,97 €	10 822,73 €	-	164 518,99 €	152 873,74 €	223 819,41 €
	2022 C.C.					14 916,39 €		74 216,80 €
Lama 3	Estimativa, C.A.	85 152,68 €	3 262,20 €	11 901,94 €	-	264 166,51 €	127 962,01 €	291 811,70 €
	Estimativa, C.C.					23 951,10 €		51 596,29 €
Lama 3 + biomassa	Estimativa, C.A.	130 388,03 €	4 893,30 €	18 129,53 €	9 720,00 €	432 113,72 €	163 361,28 €	432 344,15 €
	Estimativa, C.C.					39 178,31 €		39 408,74 €
Lama 3 + carvão de CDR	Estimativa, C.A.	129 145,37 €	4 893,30 €	16 831,19 €	22 521,60 €	457 840,84 €	171 291,02 €	455 740,40 €
	Estimativa, C.C.					41 510,90 €		39 410,47 €

Legenda: C.C. – carvão vendido como combustível; C.A.- carvão vendido ao preço de carvão ativado.

Através dos resultados obtidos, cujo balanço representa uma espécie de margem bruta, observa-se que os cenários em que o produto sólido é comercializado como carvão ativado são os mais vantajosos. Há apenas dois cenários com um balanço entre custos e proveitos é negativo, correspondente à utilização de lama 1 com biomassa e lama 1 com carvão de CDR, e comercializando o carvão como combustível, no entanto este estudo foi feito de forma individual a cada conjunto de matérias-primas, e para que seja um valor real e comparável com o custo atual de envio para aterro sustentado pela Eco-Oil, o estudo tem de ser feito ao conjunto das quantidades de lama 1 e lama 2, com ou sem aditivos. Adicionalmente, uma vez que o custo da ativação dos carvões não está a ser considerado, não é realista estudar esses cenários. Assim, para o estudo de viabilidade económica mais completo, foram considerados apenas os cenários em que o carvão é comercializado ao preço do carvão vegetal, como combustível sólido. Os cenários relativos à lama 3 foram descartados por não haver informação sobre as quantidades produzidas das mesmas, e não se saber a proporção entre a produção destas e da lama 1.

Os resultados do balanço entre os custos e proveitos considerados para o estudo preliminar dos cenários cujo carvão é comercializado como combustível, e já a contabilizar as duas lamas de forma a perfazer a quantidade total de lama enviada para aterro em cada ano, estão resumidos na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Resultados do estudo preliminar de viabilidade económica.

Matérias-primas	Cenário	Balanço (proveitos-custos)
Lama 1 e Lama 2	2022, carvão como combustível	83 594,89 €
Lama 1 e Lama 2	2021, carvão como combustível	11 547,30 €
Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2	2021, carvão como combustível	8 910,88 €
Lama 1 + biomassa e Lama 2	2021, carvão como combustível	7 752,74 €
Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2	2022, carvão como combustível	66 600,79 €
Lama 1 + biomassa e Lama 2	2022, carvão como combustível	72 548,40 €

5.2 Estudo de viabilidade económica

Para o estudo de viabilidade económica consideraram-se os cenários resumidos na tabela 5.3.

O investimento fixo, calculado com base nos orçamentos fornecidos pelas empresas contactadas é comum a todos os cenários, e é de 80 856,16€. Os valores discriminados de cada parcela do investimento fixo encontram-se na tabela D.0.1 do ANEXO D.

Os custos de produção para cada cenário encontram-se resumidos na tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Custos de produção para cada cenário.

Cenário e matérias-primas	Lama 1 e Lama 2, 2022	Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2022	Lama 1 + biomassa e Lama 2, 2022	Lama 1 e Lama 2, 2021	Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2021	Lama 1 + biomassa e Lama 2, 2021
Custo de produção (€/ton carvão + destilado produzidos)	167,83 €	139,85 €	153,14 €	500,31 €	320,99 €	361,85 €

Para o cálculo destes valores consideraram-se os custos da eletricidade, fuelóleo, mão de obra, tratamento de fase aquosa e utilidades (utilidades frias para os condensadores). Os valores de cada parcela encontram-se discriminados na tabela D.0.2 do ANEXO D, e a estrutura de custos na tabela D.0.3 do mesmo anexo.

O custo de produção por tonelada de produtos (carvão e destilado) é bastante superior nos cenários relativos às quantidades de 2021 (menores quantidades), o que se deve ao custo de mão-de-obra, que é constante para todos os cenários, uma vez que se considera que são precisos dois operadores para esta unidade de produção, independentemente da quantidade anual a processar. Assim, para os casos em que as quantidades a processar são mais reduzidas, e portanto, se produz menos quantidade de carvão e destilado, o custo específico de produção será superior (320-500 €/tonelada de produtos), comparativamente com os cenários relativos às quantidades (bastante superiores) enviadas para aterro em 2022 (140-168 €/tonelada de produtos).

Após a construção das tabelas de demonstração de resultados, concluiu-se que os cenários correspondentes às quantidades enviadas para aterro em 2021 (menores quantidades) não seriam viáveis (tabelas de demonstração de resultados nas figuras D.0.4 a D.0.6 do ANEXO D). Com estes resultados foi possível perceber que o fator mais significativo neste processo é a quantidade de lamas a ser processada, sendo mais vantajoso processar uma maior quantidade de lamas. Isto acontece porque o custo da mão-de-obra é o mesmo apesar de as quantidades processadas serem variáveis, o que se deve ao facto de se estarem a alocar operadores apenas para esta instalação. A solução poderia passar pela automatização da unidade, reduzindo o número de operadores necessários, ou pela alocação de operadores da unidade de produção de fuelóleo a esta unidade, em paralelo, uma vez que funciona em *batch* e não tem, com as quantidades de lamas a processar estudadas no presente trabalho, necessidade de funcionar todos os dias.

Assim, a demonstração de resultados relativa às quantidades de 2022, para as quais o processo é viável, encontram-se nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7.

Tabela 5.5 - Demonstração de resultados para o cenário Lama 1 e Lama 2 sem aditivos, considerando as quantidades enviadas para aterro em 2022, e que o carvão será comercializado como combustível.

Lama 1 e Lama 2, 2022 Carvão como combustível					
Capacidade anual processamento Lamas	ton/ano	0,00			
Pressupostos		Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4
Quantidade Lama 1 processada (ton/ano)	0,00	94,60	170,28	170,28	170,28
Quantidade Lama 2 processada (ton/ano)	0,00	149,69	269,44	269,44	269,44
Aditivo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Quantidade Resíduo oleoso processado (ton/ano)	0,00	213,40	384,12	384,12	384,12
Quantidade carvão produzido (ton/ano)	0,00	109,62	197,32	197,32	197,32
Quantidade destilado produzido (ton/ano)	0,00	242,56	436,60	436,60	436,60
TOC (%)	0%	50%	90%	90%	90%
Proveitos		Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4
Carvão como Combustível	- €	13 715,93 €	24 688,68 €	24 688,68 €	24 688,68 €
Destilado	- €	121 277,78 €	218 300,00 €	218 300,00 €	218 300,00 €
Total (1)	- €	134 993,71 €	242 988,68 €	242 988,68 €	242 988,68 €
Custos		Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4
Matéria-prima	- €	74 690 €	134 442 €	134 442 €	134 442 €
Custos industriais	- €	59 105 €	106 389 €	106 389 €	106 389 €
Total (2)	- €	133 795 €	240 831 €	240 831 €	240 831 €
EBITDA (3)= (1)-(2)	- €	1 199 €	2 158 €	2 158 €	2 158 €
Depreciação e Amortizações (4)	- €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	14 429 €
EBIT (5)=(3)-(4)	- €	- 13 231 €	- 12 271 €	- 12 271 €	- 12 271 €
Free Cash Flow (5)+(4)=(6)	- €	1 199 €	2 158 €	2 158 €	2 158 €
Investimento fixo	80 856 €				
Valor residual	- €	- €	- €	- €	27 769 €
Custo de aterro	- €	- 36 643 €	- 73 287 €	- 73 287 €	- 73 287 €
EBIT - custo de aterro	- €	23 413 €	61 015 €	61 015 €	61 015 €
Free Cash Flow - custo de aterro	- €	37 842 €	75 445 €	75 445 €	75 445 €
Cash flow líquido	- 80 856 €	37 842 €	75 445 €	75 445 €	75 445 €
Cash flow líquido+Valor residual	- 80 856 €	37 842 €	75 445 €	75 445 €	103 214 €

Tabela 5.6 - demonstração de resultados para o cenário Lama 1 + biomassa e Lama 2, considerando as quantidades enviadas para aterro em 2022, e que o carvão será comercializado como combustível.

Lama 1 + biomassa e Lama 2, 2022 Carvão como combustível						
Capacidade anual processamento Lamas	ton/ano	488,58				
Pressupostos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Quantidade Lama 1 processada (ton/ano)	0,00	94,60	170,28	170,28	170,28	
Quantidade Lama 2 processada (ton/ano)	0,00	149,69	269,44	269,44	269,44	
Quantidade de biomassa processada (ton/ano)	0,00	47,30	85,14	85,14	85,14	
Quantidade Resíduo oleoso processado (ton/ano)	0,00	247,60	445,68	445,68	445,68	
Quantidade carvão produzido (ton/ano)	0,00	150,01	270,01	270,01	270,01	
Quantidade destilado produzido (ton/ano)	0,00	254,06	457,31	457,31	457,31	
TOC (%)	0%	50%	90%	90%	90%	
Proveitos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Carvão como Combustível	- €	18 768,70 €	33 783,65 €	33 783,65 €	33 783,65 €	
Destilado	- €	127 030,56 €	228 655,00 €	228 655,00 €	228 655,00 €	
Total (1)	- €	145 799,25 €	262 438,65 €	262 438,65 €	262 438,65 €	
Custos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Matéria-prima	- €	89 853 €	161 735 €	161 735 €	161 735 €	
Custos industriais	- €	61 880 €	111 384 €	111 384 €	111 384 €	
Total	- €	151 733 €	273 119 €	273 119 €	273 119 €	
EBITDA (3)= (1)-(2)	- €	5 933 €	10 680 €	10 680 €	10 680 €	
Depreciação e Amortizações (4)	- €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	
EBIT (5)=(3)-(4)	- €	20 363 €	25 110 €	25 110 €	25 110 €	
Free Cash Flow (5)+(4)=(6)	- €	5 933 €	10 680 €	10 680 €	10 680 €	
Investimento fixo	80 856 €					
Valor residual	- €	- €	- €	- €	27 769 €	
Custo de aterro	- €	36 643 €	73 287 €	73 287 €	73 287 €	
EBIT - custo de aterro	- €	16 280 €	48 177 €	48 177 €	48 177 €	
Free Cash Flow - custo de aterro	- €	30 710 €	62 607 €	62 607 €	62 607 €	
Cash flow líquido	- 80 856 €	30 710 €	62 607 €	62 607 €	62 607 €	
Cash flow líquido+Valor residual	- 80 856 €	30 710 €	62 607 €	62 607 €	90 375 €	

Tabela 5.7 - Demonstração de resultados para o cenário Lama 1 + biomassa e Lama 2, considerando as quantidades enviadas para aterro em 2022, e que o carvão será comercializado como combustível.

Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2022 Carvão como combustível						
Capacidade anual processamento Lamas	ton/ano	488,58				
Pressupostos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Quantidade Lama 1 processada (ton/ano)	0,00	94,60	170,28	170,28	170,28	
Quantidade Lama 2 processada (ton/ano)	0,00	149,69	269,44	269,44	269,44	
Quantidade de carvão de CDR processado (ton/ano)	0,00	47,30	85,14	85,14	85,14	
Quantidade Resíduo oleoso processado (ton/ano)	0,00	247,78	446,00	446,00	446,00	
Quantidade carvão produzido (ton/ano)	0,00	161,63	290,93	290,93	290,93	
Quantidade destilado produzido (ton/ano)	0,00	260,34	468,61	468,61	468,61	
TOC (%)	0%	50%	90%	90%	90%	
Proveitos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Carvão como Combustível	- €	20 222,87 €	36 401,16 €	36 401,16 €	36 401,16 €	
Destilado	- €	130 169,44 €	234 305,00 €	234 305,00 €	234 305,00 €	
Total (1)	- €	150 392,31 €	270 706,16 €	270 706,16 €	270 706,16 €	
Custos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Matéria-prima	- €	94 120 €	169 416 €	169 416 €	169 416 €	
Custos industriais	- €	59 014 €	106 225 €	106 225 €	106 225 €	
Total	- €	153 134 €	275 641 €	275 641 €	275 641 €	
EBITDA (3)= (1)-(2)	- €	2 741 €	4 934 €	4 934 €	4 934 €	
Depreciação e Amortizações (4)	- €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	
EBIT (5)=(3)-(4)	- €	17 171 €	19 364 €	19 364 €	19 364 €	
Free Cash Flow (5)+(4)=(6)	- €	2 741 €	4 934 €	4 934 €	4 934 €	
Investimento fixo	80 856 €					
Valor residual	- €	- €	- €	- €	27 769 €	
Custo de aterro	- €	36 643 €	73 287 €	73 287 €	73 287 €	
EBIT - custo de aterro	- €	19 472 €	53 923 €	53 923 €	53 923 €	
Free Cash Flow - custo de aterro	- €	33 902 €	68 352 €	68 352 €	68 352 €	
Cash flow líquido	- 80 856 €	33 902 €	68 352 €	68 352 €	68 352 €	
Cash flow líquido+Valor residual	- 80 856 €	33 902 €	68 352 €	68 352 €	96 121 €	

Consideraram-se os custos das matérias-primas (resíduo oleoso e aditivos) e os custos de produção anteriormente apresentados (tabela 5.4), estando estes últimos representados na parcela “Custos industriais” da demonstração de resultados. Nos proveitos considerou-se a comercialização do carvão ao preço do carvão vegetal, e do destilado ao preço do fuelóleo, uma vez que se pretende que este seja utilizado para *blending*.

Na tabela 5.8 encontram-se os indicadores de desempenho para os mesmos cenários.

Tabela 5.8 - Indicadores de desempenho VAL, TIR e Payback simples para os 3 cenários relativos às quantidades de lamas enviadas para aterro em 2022.

	Taxa de atualização	TIR	VAL	Payback simples
Lama 1 e Lama 2, 2022 Carvão como combustível	10%	62%	112 827,01 €	2-3 anos
Lama 1 + Biomassa e Lama 2, 2022 Carvão como combustível	10%	49%	80 546,59 €	2-3 anos
Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2022 Carvão como combustível	10%	55%	94 993,35 €	2-3 anos

Nos três cenários considerados, os indicadores de desempenho apresentam valores favoráveis, estando a TIR sempre acima de 49% e o VAL acima de 80 k€, e sendo o período de

retorno (*payback*) inferior a 4 anos em todos os casos. O melhor cenário, com base nestes indicadores, é o cenário cujas matérias-primas são as lamas 1 e 2 sem aditivos, com as quantidades de 2022.

Como já foi referido, com base na análise feita aos cenários com as quantidades tanto de 2021 como de 2022, é possível concluir que as quantidades de lamas a processar têm um grande impacto na viabilidade do processo. Assim, foi feita uma análise de sensibilidade para este parâmetro, bem como para o aumento do custo de aterro e preços das matérias-primas, descritas de seguida.

5.2.1 Análises de sensibilidade

Com base nos resultados da análise de viabilidade económica foi possível perceber que a quantidade de lama processada é um fator com bastante impacto na viabilidade do processo, sendo mais vantajoso processar maiores quantidades de lamas. Com base nesta conclusão decidiu-se fazer uma análise de sensibilidade a este parâmetro.

5.2.1.1 Quantidade de lamas

Analisando as quantidades de lamas enviadas para aterro pela Eco-Oil nos últimos 3 anos é possível perceber que as quantidades de lama 1 (lamas da unidade) não variam muito de ano para ano, ao contrário das lamas de navio (lama 2), que apresentam grandes discrepâncias ao longo dos anos. Assim, para esta análise de sensibilidade fixou-se a quantidade de lama 1 processada, tendo-se escolhido o valor de 2021, que, sendo o mais baixo, representa o pior cenário. Com a quantidade de lama 1 fixa, o objetivo desta análise foi perceber qual a quantidade mínima de lama 2 que seria preciso processar para que o processo se tornasse viável. Para isso, começou-se por considerar que a quantidade de lama 2 seria 50% da quantidade enviada para aterro em 2022, valor acima do de 2021 (que pela análise anterior já se sabia não ser suficiente para garantir a viabilidade do processo), e abaixo do de 2022 (que pela análise já se sabia ser suficiente para o processo ser viável). Colocou-se também no gráfico o cenário com as quantidades de 2021 para comparação, com cor diferente.

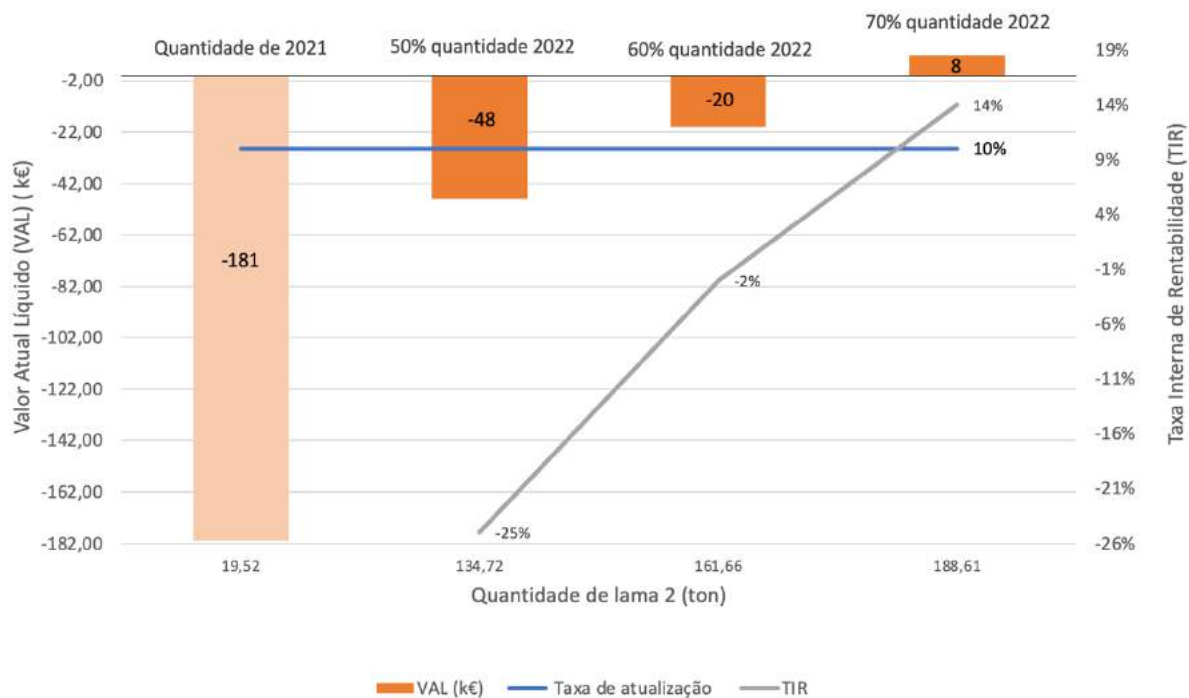


Figura 5.1 - Análise de sensibilidade à quantidade de lamas processadas.

Como é possível perceber pela figura 5.1, se a quantidade de lama 2 for 50% da quantidade enviada para aterro em 2022 o VAL é negativo, o que é indicativo da inviabilidade do processo. O mesmo se verifica ao aumentar a quantidade para 60% do valor de 2022, o VAL aumenta, mas mantém-se negativo, bem como a TIR. Quando a quantidade de lama 2 é 70% da quantidade enviada para aterro em 2022, o VAL atinge um valor positivo (7 853€), e a TIR passa a ser superior à taxa de atualização (14%), pelo que, ao processar essa quantidade de lama, o processo torna-se viável.

Assim, a quantidade de lama de navio (lama 2) a partir da qual o processo é economicamente viável, considerando que se processam 112 toneladas de lama 1, será entre 162 e 189 toneladas (60% e 70% da quantidade enviada para aterro em 2022). Através da interseção das duas retas no gráfico foi possível perceber que a quantidade de lama 2 a partir da qual o processo é viável são 182 toneladas, o que equivale a 294 toneladas de lama no total (lama 1 e lama 2).

5.2.1.2 Custo de aterro

Com a crescente preocupação com questões ambientais tem vindo a aumentar também a legislação relacionada com o assunto e os incentivos de forma a promover a reciclagem e reutilização dos materiais usados e resíduos produzidos em processos industriais e outros, de forma que o envio para aterro passe a ser a opção menos favorável para as empresas. Com

isto, os custos de envio para aterro vão tender a aumentar de forma exponencial, até que, possivelmente, esta prática será proibida. Assim, fez-se uma análise de sensibilidade para o aumento do custo de aterro (figuras 5.2 a 5.4), de forma a perceber de que forma esse aumento iria beneficiar o processo em causa. A barra com cor diferente representa o cenário atual, para comparação.

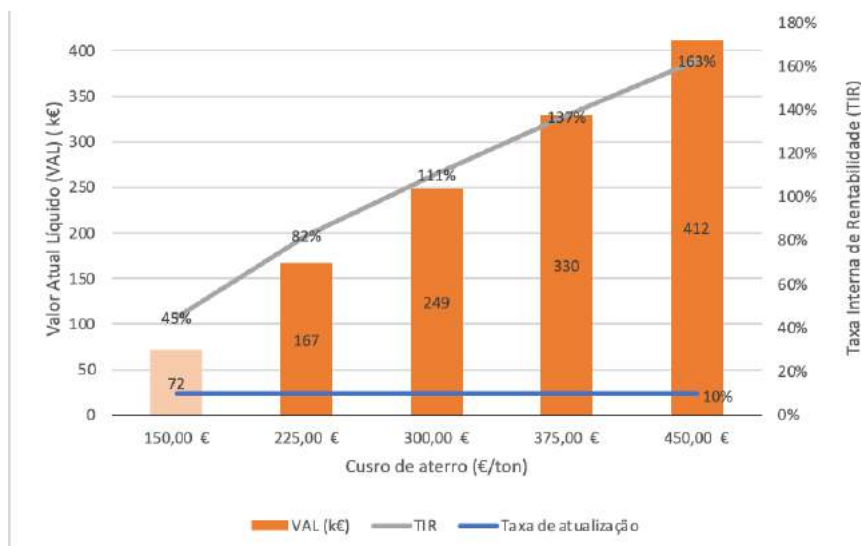


Figura 5.2 - Análise de sensibilidade ao custo de aterro para o cenário de Lama 1 + biomassa e Lama 2, com as quantidades de 2022.

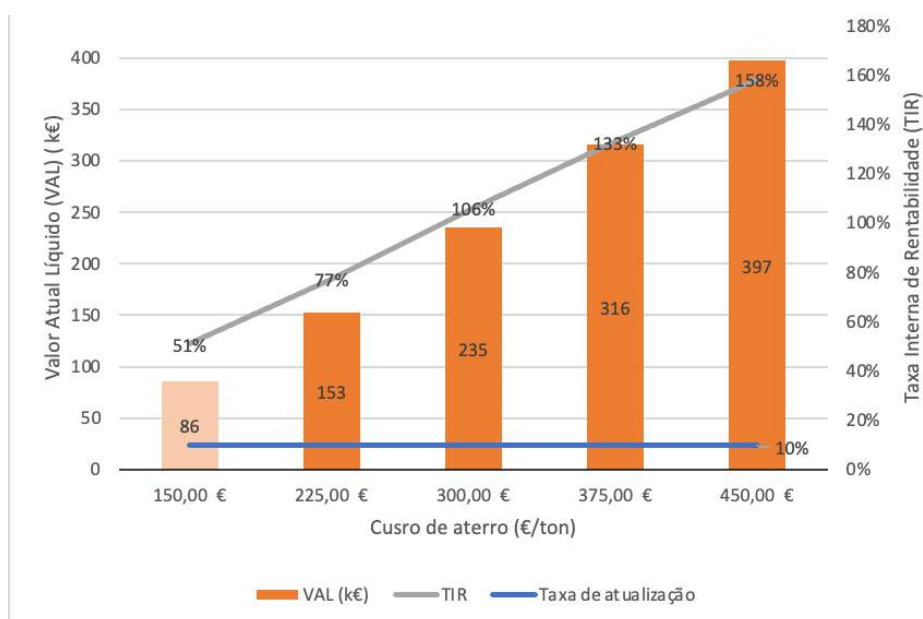


Figura 5.3 - Análise de sensibilidade ao custo de aterro para o cenário de Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, com as quantidades de 2022.

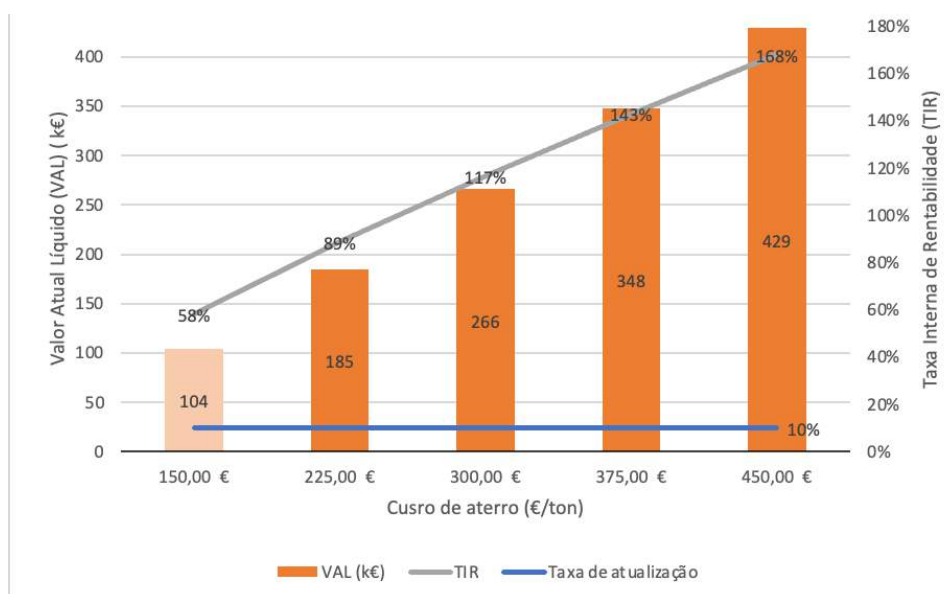


Figura 5.4 - Análise de sensibilidade ao custo de aterro para o cenário de Lama 1 e Lama 2, com as quantidades de 2022.

Com o aumento do preço de aterro até ao triplo do preço atual o VAL aumenta em 300 a 400% do valor atual, e a TIR aumenta em cerca de 170% do valor atual.

5.2.1.3 Preço do resíduo oleoso

É também importante perceber que impacto teria a variação do preço das matérias-primas do processo na viabilidade do mesmo. À semelhança da anterior, esta análise de sensibilidade foi feita apenas para os cenários cujas quantidades correspondem às enviadas para aterro em 2022 pela Eco-Oil, pelo que se testou apenas cenários de aumento do preço das matérias-primas, de forma a averiguar a partir de que valor é que este fator teria impacto na viabilidade do processo em estudo. Assim, fez-se variar o preço das matérias-primas aumentando-o para 10, 20 e 30% do seu preço atual. No caso da biomassa e do carvão de CDR, estas variações causaram muito pouca alteração do VAL e da TIR, que, no mínimo, atingiram valores de 76k€ e 47%, respetivamente, pelo que se considerou que o preço destas matérias-primas não é um fator que influencie a viabilidade do processo. Os resultados destas análises de sensibilidade encontram-se nas figuras do D.0.7 e D.0.8 ANEXO D.

O mesmo não aconteceu no caso do resíduo oleoso utilizado como combustível dissolvente, pelo que os resultados obtidos para este parâmetro estão resumidos nos gráficos das figuras 5.5 a 5.7, nos quais a primeira barra representa a situação atual (resíduo oleoso a custar 350€/tonelada).

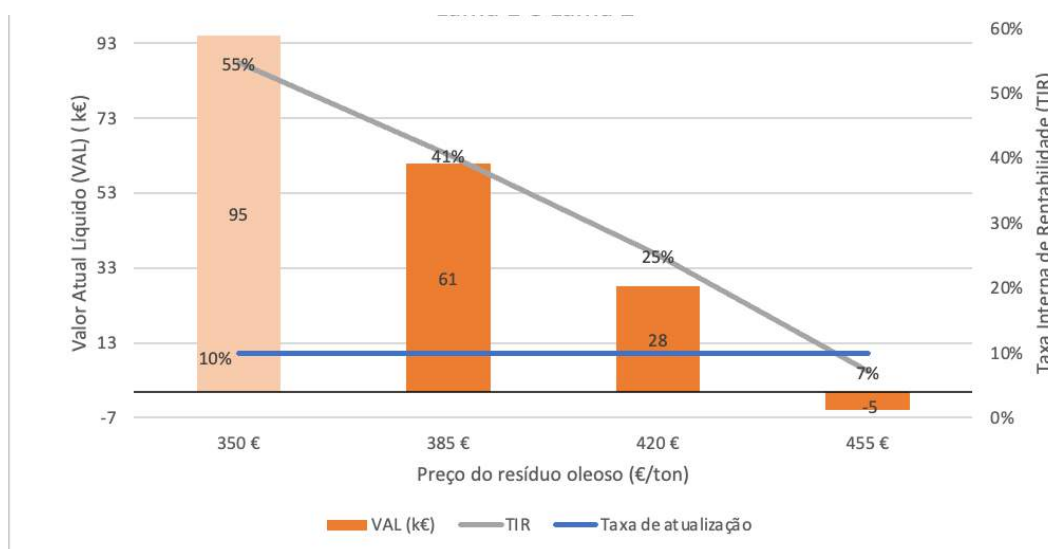


Figura 5.5 - Análise de sensibilidade ao preço do resíduo oleoso para o cenário de Lama 1 e Lama 2, com as quantidades de 2022.

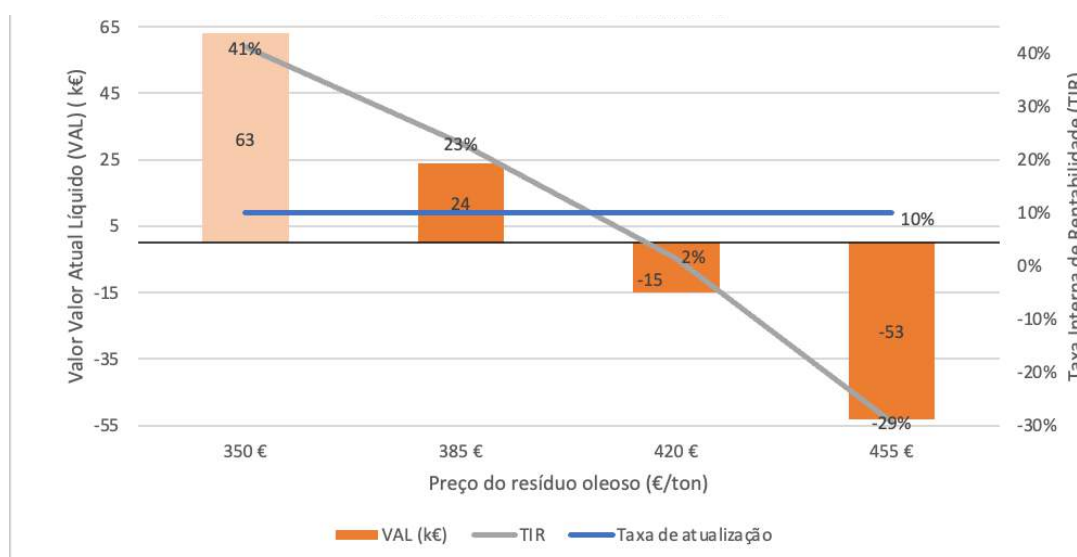


Figura 5.6 - Análise de sensibilidade ao preço do resíduo oleoso para o cenário de Lama 1 + Biomassa e Lama 2, com as quantidades de 2022.

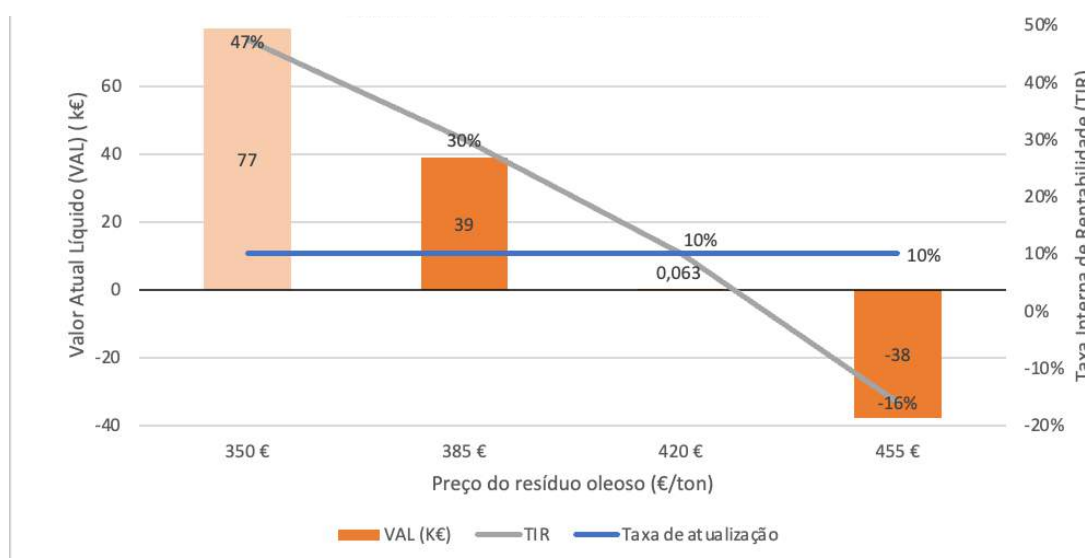


Figura 5.7 - Análise de sensibilidade ao preço do resíduo oleoso para o cenário de Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, com as quantidades de 2022.

Ao aumentar o preço do resíduo oleoso para 385€ (aumento de 10%) o VAL mantém-se positivo e a TIR superior a 10% para os 3 cenários considerados. Quando o aumento é de 20%, o cenário no qual se utiliza biomassa como aditivo passa a ter um VAL negativo e uma TIR de 2% (inferior à taxa de atualização), o que significa que o processo deixa de ser viável. No caso de se utilizar o carvão de CDR como aditivo, e com um aumento do preço do resíduo oleoso de 20% o VAL é muito próximo de zero (63€), e a TIR é igual à taxa de atualização, ou

seja, é o valor a partir do qual o processo deixa de ser viável, como se pode confirmar com os resultados para o aumento de 30%, cujo VAL é já negativo, bem como a TIR. No caso de não se utilizarem aditivos, apenas quando o aumento é de 30%, passando a tonelada de resíduo oleoso a custar 455€, é que o processo deixa de ser viável economicamente, atingindo-se um VAL negativo e uma TIR inferior aos 10% (taxa de atualização).

Assim, o preço do resíduo oleoso tem maior impacto nos casos em que se utilizam aditivos, e torna o processo inviável a partir dos 420€ por tonelada de resíduo oleoso. No caso em que não se utilizam aditivos é preciso o preço do resíduo atingir os 455€ para o processo perder a sua viabilidade.

Em suma, com os preços praticados atualmente, o processo de DS-CH é um processo economicamente viável apenas se a quantidade de lama a processar estiver acima das 294 toneladas, o que, analisando os dados dos últimos três anos, apenas se verificou em 2022. No entanto, com o aumento eminente do custo de envio de resíduos para aterro, a viabilidade do processo aumentará, em comparação com os custos atuais de descarte das lamas. Outro fator que faz com que os custos associados ao processo sejam elevados é a mão-de-obra, estando-se a alocar dois operadores para a unidade, independentemente das quantidades a processar. Com a automatização do processo ou com a alocação de um operador da unidade de produção de fuel também a esta unidade, uma vez que funciona em *batch*, não funcionando todos os dias do ano, poderia reduzir-se este custo. Em relação aos custos associados à aquisição de matérias-primas, apenas o resíduo oleoso tem um impacto significativo na viabilidade do processo, sendo preciso o preço deste sofrer um aumento de 30% para inviabilizar o processo (considerando o cenário em que se processam lamas sem aditivos).

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

O presente trabalho teve como objetivo estudar o potencial de valorização de lamas ricas em hidrocarbonetos que atualmente são enviadas para aterros especializados pela Eco-Oil – Tratamentos de Águas Contaminadas, S.A.. Com este fim estudou-se um processo termoquímico denominado Destilação Simultânea e Carbonização Hidrotérmica (DS-CH), no qual se processaram três tipos de lamas com origens distintas, obtendo-se no final do processo quatro produtos diferentes: um gás que pode ser utilizado para produzir calor para o próprio processo, uma fração líquida aquosa, que é tratada em conjunto com a água proveniente dos resíduos recebidos na empresa, para ser enviada para o rio Sado, uma fração líquida orgânica e um carvão, podendo estes dois últimos ser utilizados como combustíveis.

As lamas foram processadas em conjunto com um diluente (neste caso usou-se o resíduo oleoso através do qual se produz o fuelóleo comercializado pela Eco-Oil) e com ou sem aditivos (os aditivos estudados foram a biomassa lenho celulósica e o carvão de CDR), tendo-se obtido produtos com rendimentos e características diferentes de ensaio para ensaio.

As frações orgânicas do destilado obtido apresentaram poderes caloríficos superiores entre os 40 e os 45 MJ/kg, e teores de enxofre abaixo dos 1,3% m/m. A valorização deste produto passaria pelo seu uso para *blending* com o fuelóleo produzido na empresa, cujo limite de enxofre é 1%, pelo que se estudou a dessulfurização deste destilado com fio de cobre e palha de aço, tendo-se obtido uma redução de 0,03% / g de fio de cobre e de 0,02-0,04% / g palha de aço, respetivamente. No caso das frações com maior teor de enxofre esta redução não seria suficiente, no entanto ao misturar com o fuel o limite seria cumprido, tendo em conta a quantidade reduzida deste produto em comparação com a quantidade de fuel produzido.

Relativamente aos carvões, os poderes caloríficos superiores obtidos foram de 9 a 35MJ/kg, o que também é representativo de um bom potencial de valorização como combustível. O teor de enxofre é um pouco mais elevado, situando-se abaixo de 8,57% m/m. Estudou-se ainda o potencial de ativação destes carvões como alternativa ao seu uso como combustível, tendo-se obtido resultados pouco favoráveis ao uso destes carvões ativados, concluindo-se que o método de ativação utilizado não é o indicado para este tipo de carvões (com origem em lamas ricas em hidrocarbonetos).

Através dos balanços mássico e energético concluiu-se que o gás formado no processo não seria suficiente para colmatar as necessidades energéticas do mesmo (que se situam entre 3,8 e 6,8 MJ por cada quilo de lama processada), e que por isso seria necessário um combustível adicional, tendo-se selecionado o fuelóleo produzido na Eco-Oil.

Realizou-se ainda uma análise de viabilidade económica através da qual se concluiu que, para três dos cenários estudados, o processo seria viável, tendo estes cenários por base as quantidades enviadas para aterro pela empresa em 2022 (440 toneladas de lamas), e diferindo entre si de acordo com o uso ou não de cada um dos aditivos estudados numa das lamas. O melhor de entre estes 3 cenários corresponde ao processamento de ambas as lamas sem aditivos, obtendo-se um VAL de 113 k€, uma TIR de 62%, e um período de retorno de investimento entre os 2 e os 3 anos. Concluiu-se também com este estudo que a quantidade de lamas a processar é um fator bastante significativo na viabilidade do processo, passando este a ser viável a partir das 294 toneladas anuais de lama. Outro fator relevante na viabilidade económica deste processo seria o preço do resíduo oleoso utilizado como matéria-prima, sendo necessário que este sofra um aumento de 30% para o cenário em questão ser inviabilizado.

Em suma, o processo estudado (DS-CH) é uma boa alternativa ao atual envio das lamas ricas em hidrocarbonetos para aterros em termos ambientais e de gestão de resíduos, por transformar estes resíduos em produtos com valor acrescentado, com características favoráveis à sua utilização como combustíveis. Em termos económicos o processo é viável para uma quantidade de lamas bastante elevada, quantidade esta que, nos últimos três anos, apenas foi ultrapassada em 2022. Assim, com as grandes oscilações na quantidade de lamas recebidas e produzidas na Eco-Oil, esta solução pode não ser a mais indicada atualmente, no entanto, prevê-se que o envio de resíduos, e especialmente resíduos perigosos, para aterro venha a aumentar exponencialmente os seus custos, e até que venha a ser proibida esta prática, o que torna a resolução deste problema mais urgente, e esta solução mais atrativa num futuro próximo.

Propõe-se como trabalho futuro neste tema um projeto completo do processo em questão, com um estudo detalhado do reator a utilizar, acompanhado de uma simulação ASPEN ou outro programa semelhante, e posterior testagem em instalação piloto. Adicionalmente, propõe-se o estudo mais aprofundado de potenciais meios de dessulfurização do destilado, e regeneração do adsorvente utilizado. Também a utilização de diferentes aditivos, ou diferentes proporções aditivo:lama podem ser interessantes de averiguar. Por fim, propõe-se o estudo da ativação dos carvões produzidos através de outros métodos, como por exemplo a ativação com vapor, de forma a poder valorizar os carvões de outra forma que não o seu uso como combustível.

REFERÊNCIAS

- [1] Ritchie, H., Roser, M., Rosado, P. (2022, 27 outubro). *Energy mix*. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/energy-mix> (consultado em Março de 2023)
- [2] Outlook. *Energy Transition Outlook*. (2022, 16 junho). <https://www.irena.org/Energy-Transition/Outlook> (consultado em Março de 2023)
- [3] *Economia circular - o que é a economia circular?*. Eco.nomia. (n.d.). <https://eco.nomia.pt/pt/economia-circular/estrategias> (consultado em Maio de 2023)
- [4] Aslan, J., Pinto, A., Oliveira, M. (2017). *Poluição do meio ambiente marinho: um breve panorama dos princípios, instrumentos jurídicos e legislação brasileira*. Planeta Amazônia: Revista Internacional de Direito Ambiental e Políticas Públicas. doi: 10.18468/planetaamazonia.2017n9.p175-186
- [5] Adami, R., Lamberti, P., Tucci, V., Guadagno, L., Valdés, R.A., Zaporozhets, O., Wacnik, P., Burmaoglu, S. (2021). *Alternative fuels for aviation: possible alternatives and practical prospects of biofuels*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. doi:10.1088/1757-899X/1024/1/012113
- [6] Agricultura e Mar. (2022, 12 dezembro). *Fuel Sustentável EcoGreen power da Eco-Oil Certificado com selo ISCC Plus*. AGRICULTURA E MAR. <https://agriculturaemar.com/fuel-sustentavel-ecogreen-power-da-eco-oil-certificado-com-selo-iscc-plus/> (consultado em Maio de 2023)
- [7] Züttel, A., (2004). *Hydrogen storage methods*. Naturwissenschaften 91: 157-172. doi:10.1007/s00114-004-0516-x
- [8] Profio, P., Arca, S., Rossi, F., Filipponi, M. (2009). *Comparison of hydrogen hydrates with existing hydrogen storage technologies: Energetic and economic evaluations*. International Journal of Hydrogen Energy 34: 9173-9180. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.056
- [9] Niermann, M., Beckendorff, A., Kaltschmitt, M., Bonhoff, K. (2019). *Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC)- Assessment based on chemical and economic properties*. International Journal of Hydrogen Energy 44: 6631-6654. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.199

- [10] Rao, P. C., Yoon, M., (2020). *Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress*. *Energies* 13, 6040. doi:10.3390/en13226040
- [11] Abdin, Z., Tang, C., Liu, Y., Catchpole, K. (2021). *Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers*. *iScience* 24, 102966. doi: 10.1016/j.isci. 2021.102966
- [12] IRENA. (2022). *Global hydrogen trade to meet the 1.5°C climate goal: Part II – Technology review of hydrogen carriers*. International Renewable Energy Agency. ISBN: 978-92-9260-431-8
- [13] Amiri, T., Ghasemzageh, K., Iulianelli, A., (2020). *Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review*. *Chemical Engineering & Process Intensification* 157: 1081-48. doi: 10.1016/j.cep.2020.108148
- [14] Ming, Q., Healey, T., Allen, L., Irving, P., (2002). *Steam reforming of hydrocarbon fuels*. *Catalysis Today* 77: 51-64.
- [15] Das, A., Peu, S. D., (2022). *A Comprehensive Review on Recent Advancements in Thermochemical Processes for Clean Hydrogen Production to Decarbonize the Energy Sector*. *Sustainability* 14, 11206. doi: 10.3390/su141811206
- [16] Kang, I., Bae, J., (2006). *Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application*. *Journal of Power Sources* 159: 1283-1290. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.048
- [17] Navarro, R. M., Peña, M. A., Fierro, J. L. G., (2007). *Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass*. *Chemical Reviews* 107: 3952-3991. doi: 10.1021/cr0501994
- [18] Pasel, J., Samsun, R.C., Tschauder, A., Peters, R., Stolten, D., (2017). *Advances in autothermal reformer design*. *Applied Energy* 198: 88-98. doi: 10.1016/j.apenergy.2017.04.055
- [19] Pasel, J., Samsun, R.C., Meißner, J., Tschauder, A., Peters, R., (2020). *Recent advances in diesel autothermal reformer design*. *International Journal of Hydrogen Energy* 45: 2279-2288. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.137
- [20] Samsun, R.C., Prawitz, M., Tschauder, A., Weiske, S., Pasel, J., Peters, R., (2021). *A Compact, Self-Sustaining Fuel Cell Auxiliary Power Unit Operated on Diesel Fuel*. *Energies* 14: 5909. doi: 10.3390/en14185909
- [21] Huili, C., Xiaojin, T., (2020). *Modelling of Microchannel Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis*. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* 22: 93-101.
- [22] INERATEC GmbH- Innovative Chemical Reactor Technologies, COMSYN Project

- [23] Loewert, M., Pfeifer, P., (2020). *Dynamically Operated Fischer-Tropsch Synthesis in PtL-Part1: System Response on Intermittent Feed*. ChemEngineering 4: 21. doi: 10.3390/chemengineering4020021
- [24] Guan, J., Lu, Y., Du, L., Liang, C., Wu, J., Li, D., Zhang, S., (2022). *An Automatic Fluoropolymer for Hydrogen Separation from Hydrocarbons*. Macromolecular Rapid Communications 43: 2100796. doi: 10.1002/marc.202100796
- [25] Rabiei, Z., (2012). *Hydrogen Management in Refineries*. Petroleum & Coal 54: 357-368.
- [26] Trimm, D. L., (1999). *Catalysts for the control of coking during steam reforming*. Catalysis Today 49: 3-10. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00401-5
- [27] Su, B., et al., (2022). *Novel ways for hydrogen production based on methane steam and dry reforming integrated with carbon capture*. Energy Conversion and Management 270: 116199. doi: 10.1016/j.enconman.2022.116199
- [28] Pinnau, I., He, Z., (2004). *Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation*. Journal of Membrane Science 244: 227-233. doi: 10.1016/j.memsci.2004.06.055
- [29] An, W., Swenson, P., Wu, L., Waller, T., Ku, A., Kuznicki, S.M., (2011). *Selective separation of hydrogen from C₁/C₂ hydrocarbons and CO₂ through dense natural zeolite membranes*. Journal of Membrane Science 369: 414-419. doi: 10.1016/j.memsci.2010.12.025
- [30] Dehghani, A., Bridjanian, H., Farshi, A., (2012). *Selection Separation Method for Hydrogen and Light Hydrocarbons Gases from Waste-gas Streams of a Petroleum Refinery*. Petroleum Science and Technology 30: 2196-2207. doi: 10.1080/10916466.2010.499408
- [31] Fan, Z., Weng, W., Zhou, J., Gu, D., Xiao, W., (2021). *Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review*. Journal of Energy Chemistry 58: 415-430. doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.049
- [32] Ahmed, S., Aitani, A., Rahman, F., Al-Dawood, A., Al-Muhaish, F., (2009). *Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon*. Applied Catalysis A: General 359: 1-24. doi: 10.1016/j.apcata.2009.02.038
- [33] APA. (2021). *Resíduos*. Resíduos | Agência Portuguesa do Ambiente. <https://apambiente.pt/residuos>
- [34] *Waste management in the EU: Infographic with facts and figures: News: European parliament*. Waste management in the EU: infographic with facts and figures | News | European Parliament. (2023, 21 junho). <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20180328STO00751/waste-management-in-the-eu-infographic-with-facts-and-figures> (consultado em Junho de 2023)

- [35] Asim, N., Badiei, M., Torkashvand, M., Mohammad, M., Alghoul, M.A., Gasaymeh, S.S., Sopian, K., (2021). *Wastes from the petroleum industries as sustainable resource materials in construction sectors: Opportunities, limitations, and directions*. Journal of Cleaner Production 284: 125459. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125459
- [36] Jafarinejad, A., (2017). *Pollutions and Wastes from the Petroleum Industry*. Petroleum Waste Treatment and Pollution Control: 19-83. doi: 10.1016/B978-0-12-809243-9.00002-X
- [37] Sattar, S., Hussain, R., Shah, S.M., Bibi, S., Ahmad, S.R., Shahzad, A., Zamir, A., Rauf, Z., Noshad, A., Ahmad, L., (2022). *Composition, impacts, and removal of liquid petroleum waste through bioremediation as an alternative clean-up technology: A review*. Heliyon 8: e11101. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e11101
- [38] IPIECA Good Practice Guide: Petroleum refinery waste management and minimization (2014).
- [39] Hu, G., Li, J., Zeng, G., (2013). *Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review*. Journal of Hazardous Materials 261: 470-490. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.069
- [40] Teng, Q., Zhang, D., Yang, C., (2021). *A review of the application of different treatment processes for oily sludge*. Environmental Science and Pollution Research 28: 121-132. doi: 10.1007/s11356-020-11176-2
- [41] Wan, G., Bei, L., Yu, J., Xu, L., Sun, L., (2022). *Products distribution and hazardous elements migration during pyrolysis of oily sludge from the oil refining process*. Chemosphere 288: 132524. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132524
- [42] Lin, B., Huang, Q., Ali, M., Wang, F., Chi, Y., Yan, J., (2019). *Continuous catalytic pyrolysis of oily sludge using U-shape reactor for producing saturates-enriched light oil*. Proceedings of Combustion Institute 37: 3101-3108. doi: 10.1016/j.proci.2018.05.143
- [43] Bellahcene, A., Hachemi, M., Largeau, J.F., Tarabet, L., Burnens, G., Khiari, K., Tazerout, M., (2021). *Experimental Investigation on Petroleum Sludge Valorization into Fuel via Pyrolysis Process*. Waste and Biomass Valorization 12: 2131-2143. doi: 10.1007/s12649-020-01155-6
- [44] Lin, B., Wang, J., Huang, Q., Chi, Y., (2017). *Effects of potassium hydroxide on the catalytic pyrolysis of oily sludge for high-quality oil product*. Fuel 200: 124-133. doi: 10.1016/j.fuel.2017.03.065
- [45] Quan, C., Zhang, G., Xu, L., Wang, J., Gao, N., (2022). *Improvement of the pyrolysis products of oily sludge: Catalysts and catalytic process*. Journal of the Energy Institute 104: 67-79. doi: 10.1016/j.joei.2022.07.004

- [46] Tang, X., Wei, X., Chen, S., (2019). *Continuous Pyrolysis Technology for Oily Sludge Treatment in the Chain-Slap Conveyors*. Sustainability 11: 3614. doi:10.3390/su11133614
- [47] Prashanth, P.F., Shravani, B., Vinu, R., Lavanya, M., Prabu, V.R., (2021). *Production of diesel range hydrocarbons from crude oil sludge via microwave-assisted pyrolysis and catalytic upgradation*. Process Safety and Environmental Protection 146: 383-395. doi:10.1016/j.psep.2020.08.025
- [48] Gao, N., Li, J., Quan, C., Wang, X., Yang, Y., (2020). *Oily sludge catalytic pyrolysis combined with fine particle removal using a Ni-ceramic membrane*. Fuel 277: 118134. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118134
- [49] Qin, L., Han, J., He, X., Zhan, Y., Yu, F., (2015). *Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in fluidized bed reactor*. Journal of Environmental Management 154: 177-182. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.02.030
- [50] Schmidt, H., Kaminsky, W., (2001). *Pyrolysis of oil sludge in a fluidized bed reactor*. Chemosphere 45: 285-290.
- [51] Jin, X., Teng, D., Fang, J., Liu, Y., Jiang, Z., Song, Y., Zhang, T., Siyal, A.A., Dai, J., Fu, J., Ao, W., Zhou, C., Wang, L., Li, X., (2021). *Petroleum oil and products recovery from oily sludge: Characterization and analysis of pyrolysis products*. Environmental Research 202: 111675. doi: 10.1016/j.envres.2021.111675
- [52] Naqvi, S. R., Taqvi, S.A.A., Khoja, A.H., Ali, I., Mehran, M.T., Farooq, W., Tippayawong, N., Juchelková, D., Atabani, A.E., (2022). *Valorization of Wet Oily Petrochemical Sludge via Slow Pyrolysis: Thermo-Kinetics Assessment and Artificial Neural Network Modeling*. Frontiers in Energy Research 9: 782139. doi: 10.3389/fenrg.2021.782139
- [53] Gong, Z., Du, A., Wang, Z., Bai, Z., Wang, Z., (2019). *Analysis of integrated thermal treatment of oil sludge by Aspen Plus*. Waste Management 87: 512-524. doi: 10.1016/j.wasman.2019.02.038
- [54] Liu, J., Jiang, X., Zhou, L., Han, X., Cui, Z., (2009). *Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis*. Journal of Hazardous Materials 161: 1208-1215. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.072
- [55] Ali, I., Tariq, R., Naqvi, S.R., Khoja, A.H., Mehran, M.T., Naqvi, M., Gao, N., (2021). *Kinetic and thermodynamic analyses of dried oily sludge pyrolysis*. Journal of the Energy Institute 95: 30-40. doi: 10.1016/j.joei.2020.12.002
- [56] Özsin, G., Apaydin-Varol, E., Kiliç, M., Pütün, A.E., Pütün, E., (2021). *Pyrolysis of petroleum sludge under non-isothermal conditions: Thermal decomposition behavior, kinetics, thermodynamics, and evolved gas analysis*. Fuel 300: 120980. doi: 10.1016/j.fuel.2021.120980

- [57] Singh, B., Singh, S., Kumar, P., (2021). *In-depth analyses of kinetics, thermodynamics and solid reaction mechanism for pyrolysis of hazardous petroleum sludge based on isoconversional models for its energy potential*. Process Safety and Environmental Protection 146: 85-94. doi: 10.1016/j.psep.2020.08.038
- [58] Wang, Z., Gong, Z., Wang, Z., Li, X., Liu, J., Tang, C., Chu, Z., (2022). *Pyrolysis performance and kinetic analysis of oily sludge*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 147: 4621-4633. doi: 10.1007/s10973-021-10858-4
- [59] Chen, L., Zhang, X., Sun, L., Xu, H., Si, H., Mei, N., (2016). *Study on the Fast Pyrolysis of Oil Sludge and Its Products Distribution by PY-GC/MS*. Energy Fuels 2016: 10222-10227. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01991
- [60] Xu, H., Cheng, S., Hungwe, D., Zhao, Y., Yoshikawa, K., Takahashi, F., (2021). *Co-combustion of Oil Sludge Char with Raw/Hydrothermally Treated Biomass: Interactions, Kinetics and Mechanism Analysis*. ACS Omega 6: 24960-24972. doi: 10.1021/acsomega.1c03944
- [61] Abdulqader, M. A., Habeeb, O.A., Dheab, M.S., Saber, S.E.M., Rabet, A.O., Mohammed, G.J., Saleh, A.H., (2022). *Solid Fuel Char Production via Pyrolysis Process of Oily Sludge Produced as a Resulted in Storage Tanks at North Refineries Company Baiji*. Journal of Petroleum Research and Studies 34: 199-210. doi: 10.52716/jprs.v12i1(Suppl.).631
- [62] Jin, X., Teng, D., Fang, J., Liu, Y., Jiang, Z., Song, Y., Zhang, T., Siyal, A.A., Dai, J., Fu, J., Ao, W., Zhou, C., Wang, L., Li, X., (2021). *Petroleum oil and products recovery from oily sludge: Characterization and analysis of pyrolysis products*. Environmental Research 202: 111675. doi: 10.1016/j.envres.2021.111675
- [63] Wang, Z., Gong, Z., Wang, Z., Fang, P., Han, D., (2018). *A TG-MS study on the coupled pyrolysis and combustion of oil sludge*. Thermochimica Acta 663: 137-144. doi: 10.1016/j.tca.2018.03.019
- [64] Kankia, M. U., Baloo, L., Danlami, N., Samahani, W.N., Mohammed, B.S., Haruna, S., Jagaba, A.H., Abubakar, M., Ishak, E.A., Sayed, K., Kawawi, N.A.B.W., (2021). *Optimization of Cement-Based Mortar Containing Oily Sludge Ash by Response Surface Methodology*. Materials 14: 6308. doi: 10.3390/ma14216308
- [65] Gao, N., Li, J., Quan, C., Tan, H., (2020). *Product property and environmental risk assessment of heavy metals during pyrolysis of oily sludge with fly ash additive*. Fuel 266: 117090. doi: 10.1016/j.fuel.2020.117090
- [66] Li, J., Lin, F., Li, K., Zheng, F., Yan, B., Che, L., Tian, W., Chen, G., Yoshikawa, K., (2021). *A critical review on energy recovery and non-hazardous disposal of oily sludge from petroleum industry by pyrolysis*. Journal of Hazardous Materials 406: 124706. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124706

- [67] Li, J., Lin, F., Xiang, L., Zheng, F., Che, L., Tian, W., Guo, X., Yan, B., Song, Y., Chen, G., (2021). *Hazardous elements flow during pyrolysis of oily sludge*. Journal of Hazardous Materials 409: 124986. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124986
- [68] Lin, B., Mallah, M.M.A., Huang, Q., Ali, M., Chi, Y., (2017). *Effects of Temperature and Potassium Compounds on the Transformation Behavior of Sulfur during Pyrolysis of Oily Sludge*. Energy Fuels 31: 7004-7014. doi: 10.1021 / acs.energyfuels.7b00983
- [69] Di, X., Pan, H., Li, D., Hu, H., Hu, Z., Yan, Y., (2021). *Thermochemical Recycling of Oily Sludge by Catalytic Pyrolysis: A review*. Hindawi. doi:10.1155/2021/1131858
- [70] Sajadi, M., Mokhtarani, N., (2023). *Catalytic pyrolysis of oil sludge using the nano alumina powder*. Energy. doi: 10.1016/j.energy.2023.126954
- [71] Wang, Z., Gong, Z., Wang, Z., Li, X., Chu, Z., (2021). *Application and development of pyrolysis technology in petroleum oily sludge treatment*. Environmental Engineering Research 26: 190460. doi: 10.4491 / eer.2019.460
- [72] Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanciulescu, M., Liu, D., (2001). *Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59: 813-824.
- [73] Oliveira, A.P., *Valorização energética e material de lamas ricas em carbono e componentes mineiras*, Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade Nova de Lisboa, (2018), tese de doutoramento
- [74] Cademartori, P.H., Mattos, B.D., Lourençon, T.V., Harres, A.N., Capobianco, G., Matos, M., Muniz, G.I.B., Magalhães, W.L.E., (2017), *Production of activated carbon from fast-pyrolysis biochar*, 19th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry
- [75] Mehdi, A., Gyenge, E., Ellis, N., (2016), *A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage*, Biomass and Bioenergy 87, 107-121. doi: 10.1016/j.biombioe.2016.02.023
- [76] Anto, S., Sudhakar, M.P., Ahamed, T.S., Samuel, M.S., Mathimani, T., Brindhadevi, K., Pugazhendhi, A., (2021), *Activation strategies for biochar to use as an efficient catalyst in various applications*, Fuel 285, 119205. doi: 10.1016/j.fuel.2020.119205
- [77] Liu, Y., Gao, W., Yin, S., Liu, R., Li, Z., (2022), *Efficient removal of tetracycline from aqueous solution by K₂CO₃ activated penicillin fermentation residue biochar*, Frontiers in Chemistry. doi: 10.3389 / fchem.2022.1078877
- [78] Liu, L., Li, Y., Fan, S., (2019), *Preparation of KOH and H₃PO₄ Modified Biochar and Its Application in Methylene Blue Removal from Aqueous Solution*, Processes 7, 891. doi:10.3390 / pr7120891

- [79] Sakhiya, A.K., Anand, A., Kaushal, P., (2020), *Production, activation, and applications of bio-char in recent times*, Biochar 2, 253-285. doi:10.1007/s42773-020-00047-1
- [80] Zhu, L., Zhao, N., Tong, L., Lv, Y., (2018), *Structural and adsorption characteristics of potassium carbonate activated biochar*, RSC Advances 8, 21012. doi: 10.1039/c8ra03335h
- [81] Johnston, K., (2018), *The Production, Characterization, and Upgrading of Biochars into Activated Carbon*, University of Maine, Tese
- [82] Gu, Z., (2016), *Using innovative activation methods to produce activated carbon for water purification from thermochemically produced herbaceous bio-char*, South Dakota State University
- [83] Trigo, J., *Implementação de métodos para análise de matrizes alimentares por GC-FID*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2016, dissertação de mestrado
- [84] Thermo Fisher Scientific Inc., (2016), FlashSmart Elemental Analyzer – Smart Notes
- [85] Cornelis, R., Nordberg, M., (2007), *General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation*, Handbook on the Toxicology of Metals 3
- [86] O que É o poder Calorífico inferior (PCI): Glossário. <https://goldenergy.pt/glossario/poder-calorifico-inferior-pci/>
- [87] Decreto de Lei nº 89/2008, de 30 de maio
- [88] Specific heat capacity. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Specific_heat_capacity (consultado a 1 de Agosto de 2023)
- [89] *Gasolina: Densidade, Ponto de fusão, Condutividade Térmica*. Material Properties. (2022, 17 outubro). <https://material-properties.org/pt-br/gasolina-densidade-ponto-de-fusao-condutividade-termica/> (consultado a 1 de Agosto de 2023)
- [90] *Solids - specific heats*. Engineering ToolBox. (n.d.). https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html (consultado em 10 de Agosto de 2023)
- [91] Datt, P. (1970, 1 janeiro). *Latent heat of vaporization/condensation*. SpringerLink. https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-90-481-2642-2_327 (consultado a 1 de Agosto de 2023)
- [92] Feitosa, M.V., Ávila, M.T., Santos, A.M., Hildebrand Jr, L., Silva, D.P.C., *Partida a frio de motores movidos a etanol e misturas etanol-gasolina- influência da vaporização de combustível no coletor de admissão*, Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo
- [93] Encyclopædia Britannica, inc. (n.d.). *Boiling point*. Encyclopædia Britannica. <https://www.britannica.com/science/boiling-point> (consultado a 1 de Agosto de 2023)

- [94] Zhulin manufacture coal base granular activated carbon for water purification. Zhulin Manufacture Coal Base Granular Activated Carbon For Water Purification - Buy Granular Activated Carbon, Wood Based Activated Carbon, Silver Impregnated Activated Carbon Product on Alibaba.com. (n.d.). https://www.alibaba.com/product-detail/ZHULIN-Manufacture-Coal-Base-Granular-Activated_1600525824511.html?spm=a2700.7735675.0.0.16d4VdBcVdBccU&s=p (consultado a 1 de Agosto de 2023)
- [95] Carvão - Contrato Futuro - preços 2008-2023 dados: 2024-2025 previsão. Carvão - Contrato Futuro - Preços | 2008-2023 Dados | 2024-2025 Previsão. <https://pt.tradingeconomics.com/commodity/coal> (consultado a 1 de Agosto de 2023)
- [96] Resultados de Mercado. OMIE. (n.d.). <https://www.omie.es/pt/market-results/daily/daily-market/daily-hourly-price> (consultado a 1 de Agosto de 2023)
- [97] – Miranda Reis, J., 2022, Estimativa do Investimento e Avaliação Económico-Financeira do Projeto de uma Nova Fábrica, documentação de apoio à cadeira de Projeto de Engenharia Química e de Bioprocessos, Faculdade de Ciências e Tecnologia- Universidade Nova de Lisboa, com informações retiradas de Peters, M. S. and K. D. Timmerhaus, Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 4th ed. (New York: McGraw-Hill, 1991), Perry, R. H., D. W. Green, and J. O. Maloney, eds., Chemical Engineers Handbook, 7th ed. (New York: McGraw-Hill, 1997), entre outros.
- [98] – Jerez, S., Ventura, M., Molina, R., Pariente, M.I., Martínez, F., Melero, J.A., (2021), *Comprehensive characterization of an oily sludge from petrol refinery: A step forward for its valorization within the circular economy strategy*, Journal of Environmental Management 285, 112124. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112124
- [99] – Jasmine, J., Mukherji, S., (2015), *Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia*, Journal of Environmental Management 149, 118-125. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.10.007.
- [100] – Inácio, M., Pereira, V., Pinto, M., (2008), *The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications*, Journal of Geochemical Exploration 98, 22-33. doi: 10.1016/j.gexplo.2007.10.004
- [101] Eurostat, (2015), *Coal – Solid Fossil Fuel and Manufactured Gases*
- [102] *The engineering toolbox*. Engineering ToolBox. (n.d.). <https://www.engineeringtoolbox.com/> (consultado a 20 de julho de 2023)
- [103] World Nuclear Association - World Nuclear Association. (n.d.). <https://www.world-nuclear.org/> (consultado a 20 de julho de 2023)
- [104] Libretexts. (2020, 17 julho). 7.9: *Fuels as sources of Energy*. Chemistry LibreTexts. https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002B/UCD_Chem_2B/Text/Unit_1%3A_Fundamentals_of_Thermochemistry/7.9%3A_Fuels_as_Sources_of_Energy (consultado a 20 de julho de 2023)

- [105] U.S. Environmental Protection Agency Office of Air and Radiation, (2007), *Methodology for Thermal Efficiency and Energy Input Calculations and Analysis of Biomass Cogeneration Unit Characteristics*
- [106] Gas Data, (2006), *GFM400 Series User Manual*
- [107] Cao, Q., Xie, K., Lv, Y., Bao, W., (2006), *Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob*, *Bioresource Technology* 97, 110-115, doi: 10.1016/j.biortech.2005.02.026
- [108] Ngu, L.H., (2022), *Carbon Capture Technologies*, doi: 10.1016/B978-0-323-90386-8.00028-0

ANEXOS

A. CURVAS DE DESTILAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS

Ao longo dos ensaios o produto líquido foi recolhido numa proveta, tendo-se observado a temperatura do gás que seguia para o condensador a cada 5mL de líquido recolhido. Com esses dados construíram-se curvas de destilação para esses produtos. As linhas a tracejado são linhas de tendência polinomiais de grau 2.

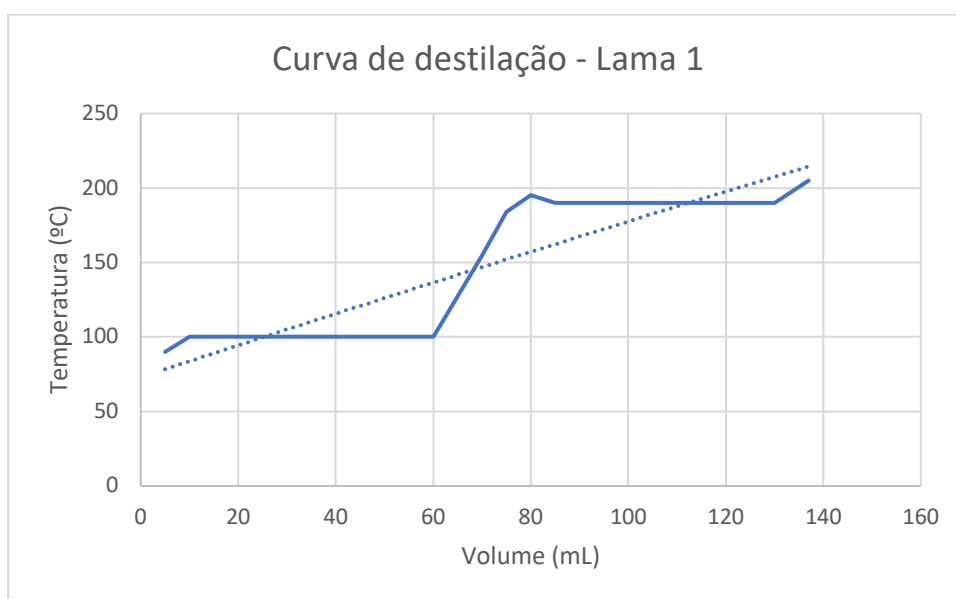


Figura A.1 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 1 sem aditivos

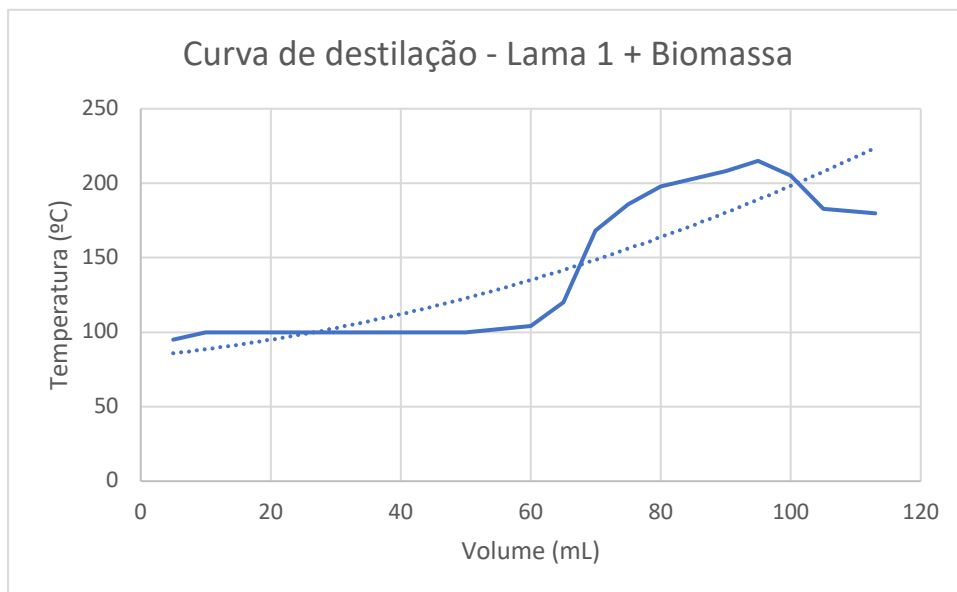


Figura A.2 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 1 com biomassa.

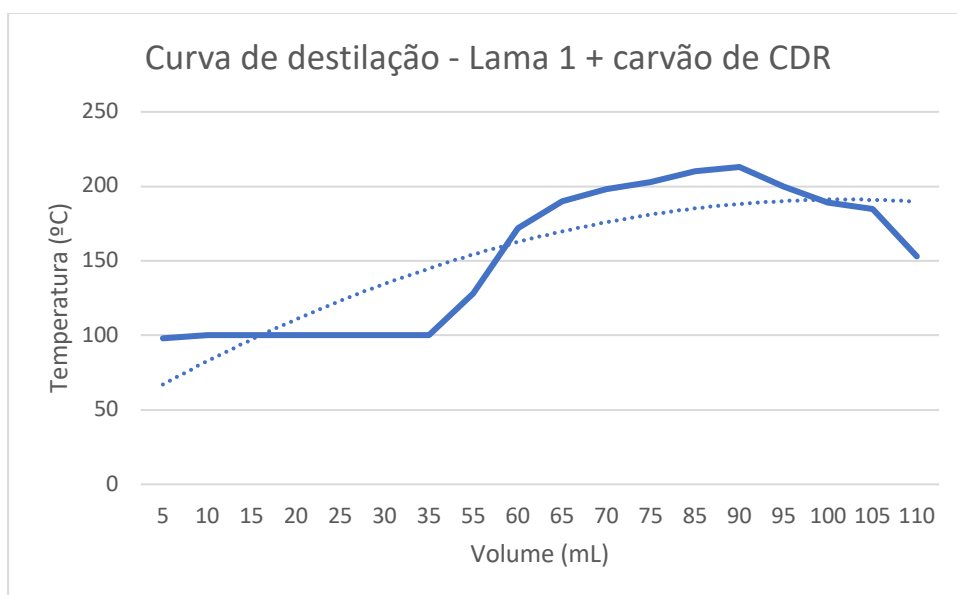


Figura A.3 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 1 com carvão de CDR.

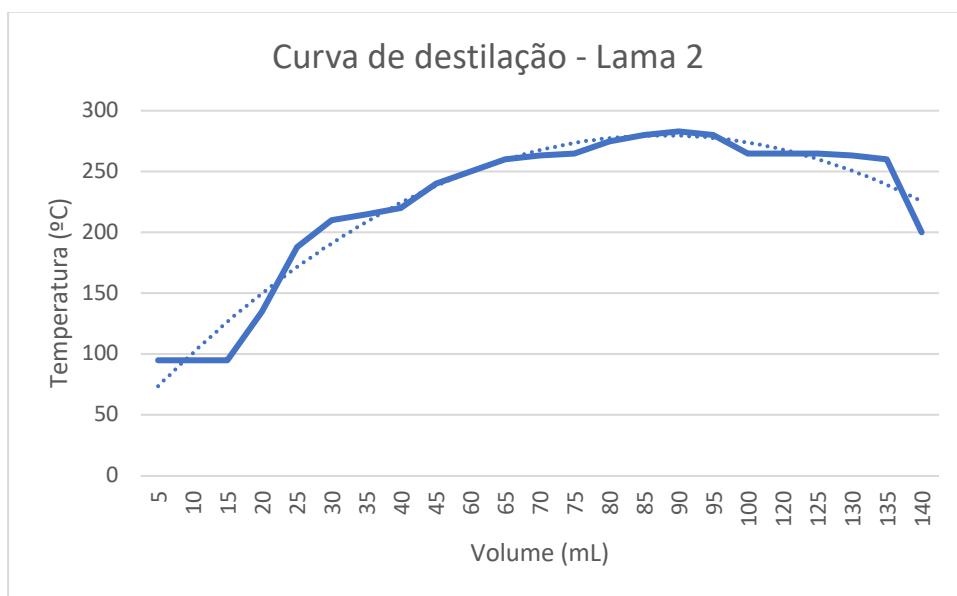


Figura A.4 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 2 sem aditivos.

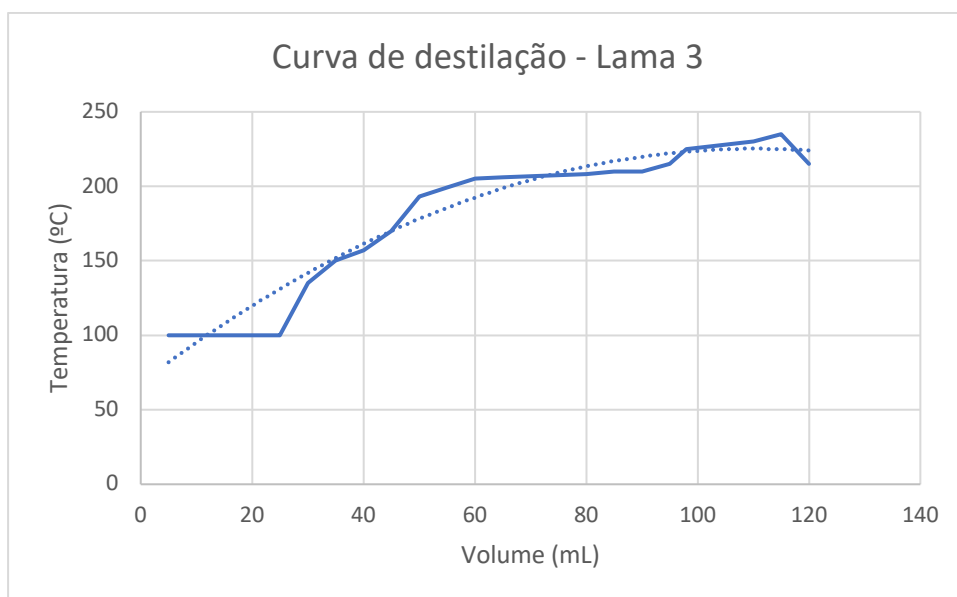


Figura A.5 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 3 sem aditivos.

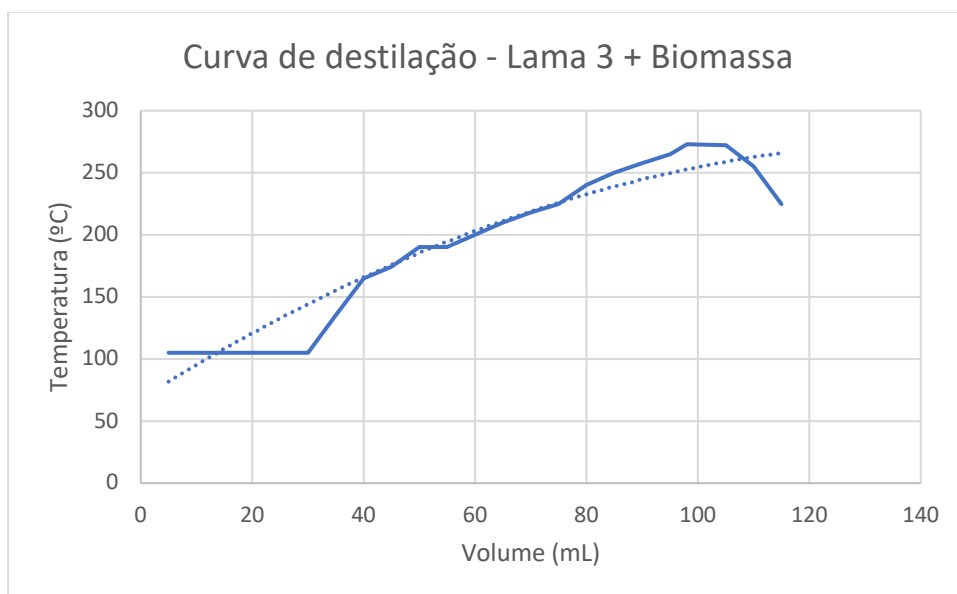


Figura A.6 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 3 com biomassa.

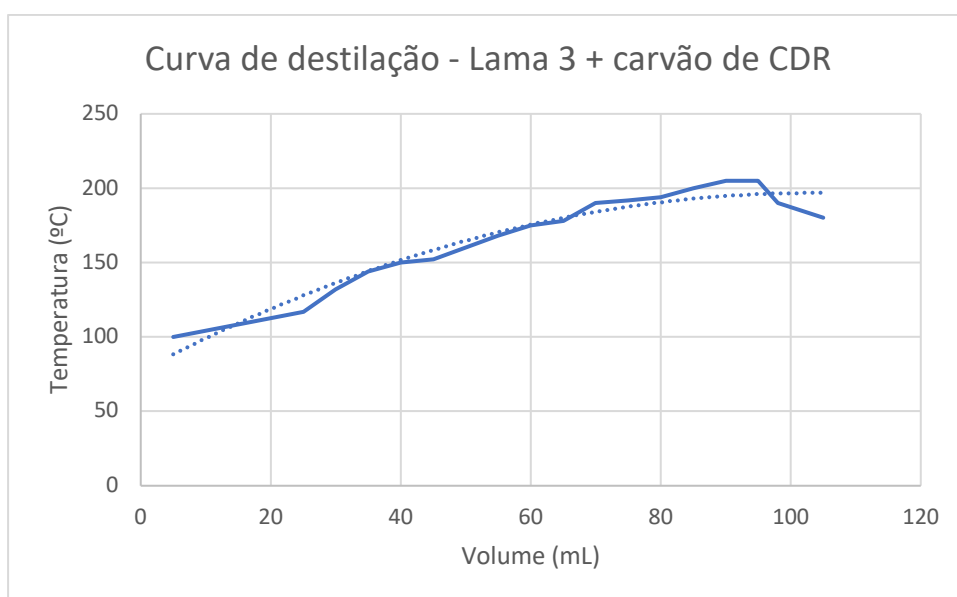


Figura A.7 - Curva de destilação do produto líquido obtido no ensaio com lama 3 com carvão de CDR.

B.COMPOSIÇÃO MINERAL

B1- Matérias-primas

A composição mineral das matérias-primas foi feita por ICP, tendo sido analisadas as quantidades de 33 elementos, por varrimento. A tabela B.0.1 reúne os resultados obtidos em mg de cada elemento por kg de lama.

Tabela B.0.1 - Composição mineral das matérias-primas.

		Lama 1	Lama 2	Lama 3	Biomassa
Ag	(mg / kg lama)	0,0	0,0	0,0	0,0
Al	(mg / kg lama)	8497,3	702,4	8212,2	162,5
As	(mg / kg lama)	0,5	0,0	3,9	0,0
B	(mg / kg lama)	20,8	8,7	101,7	6,0
Ba	(mg / kg lama)	2044,9	283,8	26809,5	52,0
Bi	(mg / kg lama)	0,4	0,0	0,0	0,1
Ca	(mg / kg lama)	147532,8	1347,5	39516,3	3123,1
Cd	(mg / kg lama)	0,3	0,0	0,0	0,0
Co	(mg / kg lama)	24,5	0,0	1,1	0,0
Cr	(mg / kg lama)	32,6	0,0	1,4	0,1
Cu	(mg / kg lama)	165,8	19,8	215,6	13,6
Fe	(mg / kg lama)	18810,4	120,3	1853,8	341,4
Hg	(mg / kg lama)	0,6	0,0	0,2	0,0
K	(mg / kg lama)	968,3	424,4	2407,0	818,9
Li	(mg / kg lama)	29,4	10,4	27,3	0,8
Mg	(mg / kg lama)	4391	251,3	4139,1	315,1
Mn	(mg / kg lama)	350,2	5,7	86,5	34,9
Mo	(mg / kg lama)	75,8	27,5	175,3	0,2
Na	(mg / kg lama)	2480,2	412,8	930,6	397,5
Ni	(mg / kg lama)	108,3	4,1	0,0	0,1

P	(mg/kg lama)	1076,4	60,9	2483,6	72,4
Pb	(mg/kg lama)	39,6	3,6	8,5	14,1
Sb	(mg/kg lama)	27,3	0,0	1,8	0,2
Se	(mg/kg lama)	0,9	0,0	0,9	0,1
Si	(mg/kg lama)	5290,6	130,2	4044,8	124,4
Sn	(mg/kg lama)	13,5	0,5	1,5	1,1
Sr	(mg/kg lama)	1525,7	22,9	763,1	9,8
Ti	(mg/kg lama)	185,6	6,4	83,0	6,6
Tl	(mg/kg lama)	19,6	2,9	6,2	0,1
V	(mg/kg lama)	118,5	2075,7	218,7	0,0
W	(mg/kg lama)	2,2	1,7	4,3	0,2
Zn	(mg/kg lama)	634,8	23,8	454,4	56,4
Zr	(mg/kg lama)	0,3	0,0	0,9	0,0

B2- Produtos sólidos

À semelhança das lamas, os carvões obtidos foram analisados da mesma forma, e os resultados encontram-se na tabela B.0.2, em mg do elemento em questão por kg de carvão.

Tabela B.2 - Composição mineral dos carvões obtidos nos ensaios.

		Lama 2	Lama 1 + car- vão de CDR	Lama 1 + Bio- massa	Lama 1	Lama 3	Lama 3 + Bio- massa	Lama 3 + carvão de CDR
Ag	(mg/kg carvão)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Al	(mg/kg carvão)	1237,3	9541,4	4469,9	9673,5	12140,7	7987,3	11053,8
As	(mg/kg carvão)	0,3	0,0	0,0	2,0	2,3	3,3	8,8
B	(mg/kg carvão)	49,5	97,4	47,6	189,6	174,7	190,4	225,7
Ba	(mg/kg carvão)	953,7	2046,9	1856,4	3781,0	37114,5	27638,6	13901,4
Bi	(mg/kg carvão)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ca	(mg/kg carvão)	5970,9	133466,5	84464,5	189048,4	74913,9	46520,5	69674,3
Cd	(mg/kg carvão)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Co	(mg/kg carvão)	0,2	2,9	2,2	4,9	1,9	1,7	1,7
Cr	(mg/kg carvão)	0,2	1,1	3,3	7,8	2,0	1,8	1,8
Cu	(mg/kg carvão)	57,3	223,3	146,9	355,2	397,5	331,6	342,0
Fe	(mg/kg carvão)	342,8	18392,6	14240,1	28629,9	2852,9	3243,2	4232,3
Hg	(mg/kg carvão)	0,3	1,5	0,9	2,8	2,4	1,7	2,1
K	(mg/kg carvão)	909,0	3450,8	1685,6	4033,2	3998,2	6760,4	4663,4
Li	(mg/kg carvão)	16,5	32,8	28,5	20,4	66,9	106,5	34,1
Mg	(mg/kg carvão)	871,7	7196,9	3949,5	11381,9	7252,1	5138,2	5855,6
Mn	(mg/kg carvão)	39,0	467,3	352,3	748,2	150,9	112,9	132,7
Mo	(mg/kg carvão)	73,3	85,6	71,0	159,5	303,6	197,7	185,4
Na	(mg/kg carvão)	190,6	800,5	512,8	1709,5	1712,7	1559,3	1438,6
Ni	(mg/kg carvão)	11,3	64,7	67,6	149,4	0,0	0,0	0,0
P	(mg/kg carvão)	885,5	3120,8	1512,5	3573,5	3894,1	2840,1	4114,3
Pb	(mg/kg carvão)	0,2	3,9	1,5	5,2	7,7	4,5	5,0

Sb	(mg/kg carvão)	0,2	5,0	3,0	6,1	3,0	2,7	1,5
Se	(mg/kg carvão)	0,3	7,4	0,1	1,3	3,1	2,2	4,8
Si	(mg/kg carvão)	641,0	20591,1	6798,9	15706,0	6451,5	4563,1	6216,1
Sn	(mg/kg carvão)	0,3	3,4	2,3	6,2	3,0	2,3	3,6
Sr	(mg/kg carvão)	100,1	1387,5	1098,4	2523,8	1230,0	810,0	728,9
Ti	(mg/kg carvão)	23,9	465,0	153,0	343,4	130,1	109,8	179,4
Tl	(mg/kg carvão)	0,3	1,9	1,1	4,7	0,0	0,0	0,0
V	(mg/kg carvão)	1977,2	135,4	124,1	273,9	332,2	257,7	259,0
W	(mg/kg carvão)	0,7	4,0	2,2	5,5	8,0	5,3	5,0
Zn	(mg/kg carvão)	164,0	958,9	824,4	1788,3	793,7	815,9	773,6
Zr	(mg/kg carvão)	0,3	1,6	1,0	2,5	1,7	9,4	11,8

C.CROMATOGRAFIA GASOSA - FID

As figuras C.1 a C.20 representam os cromatogramas obtidos por GC-FID das frações orgânicas do destilado obtido nos ensaios de DS-CH, com o número de carbonos identificado em cada pico.

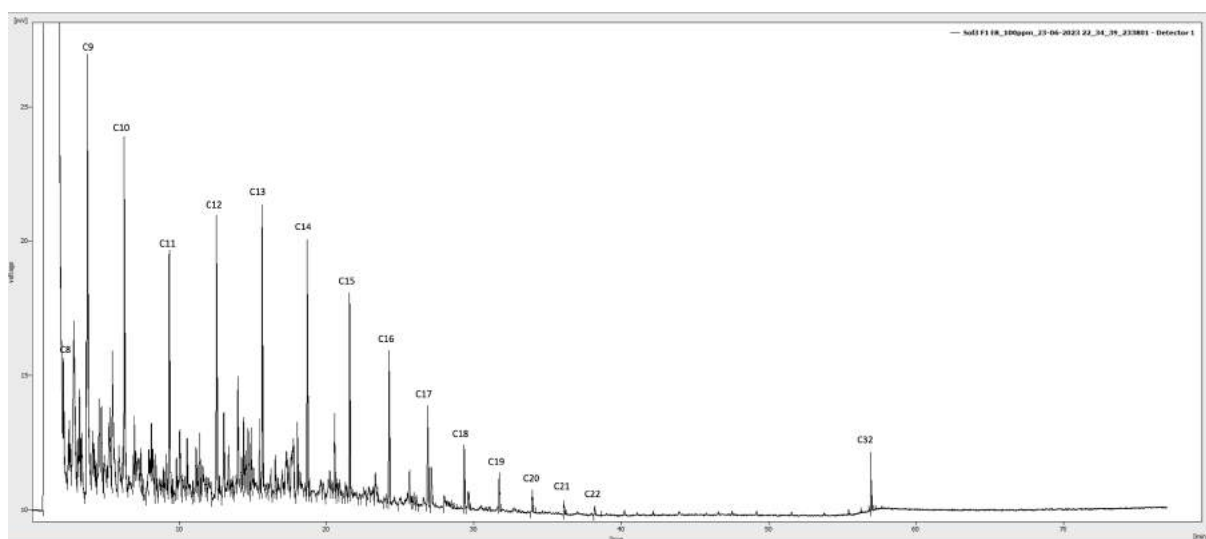


Figura C.1 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 2 sem aditivos.

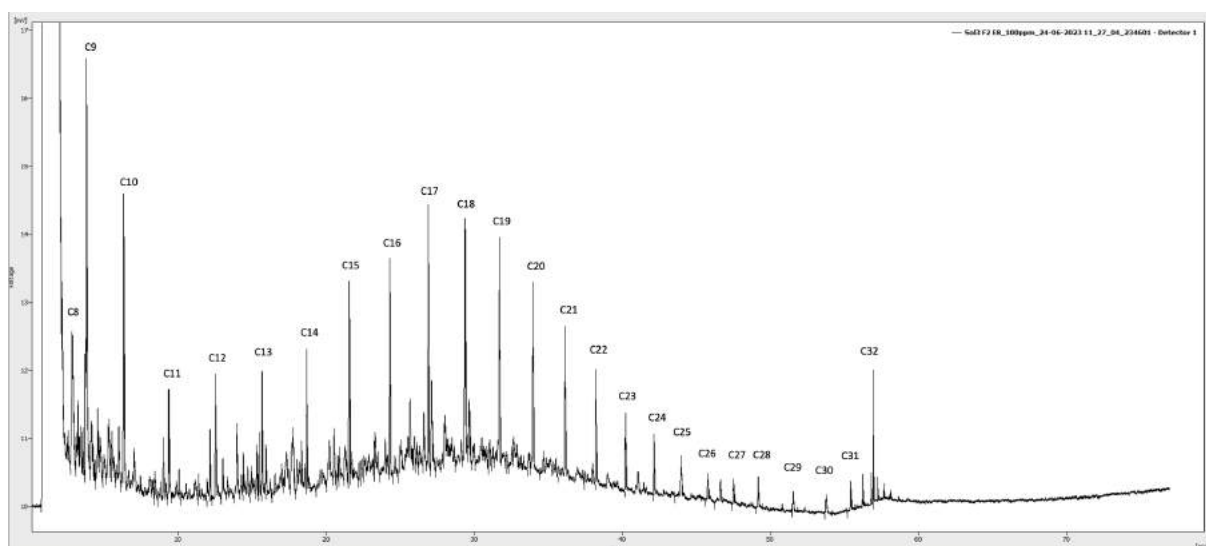


Figura C.2 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 2 sem aditivos.

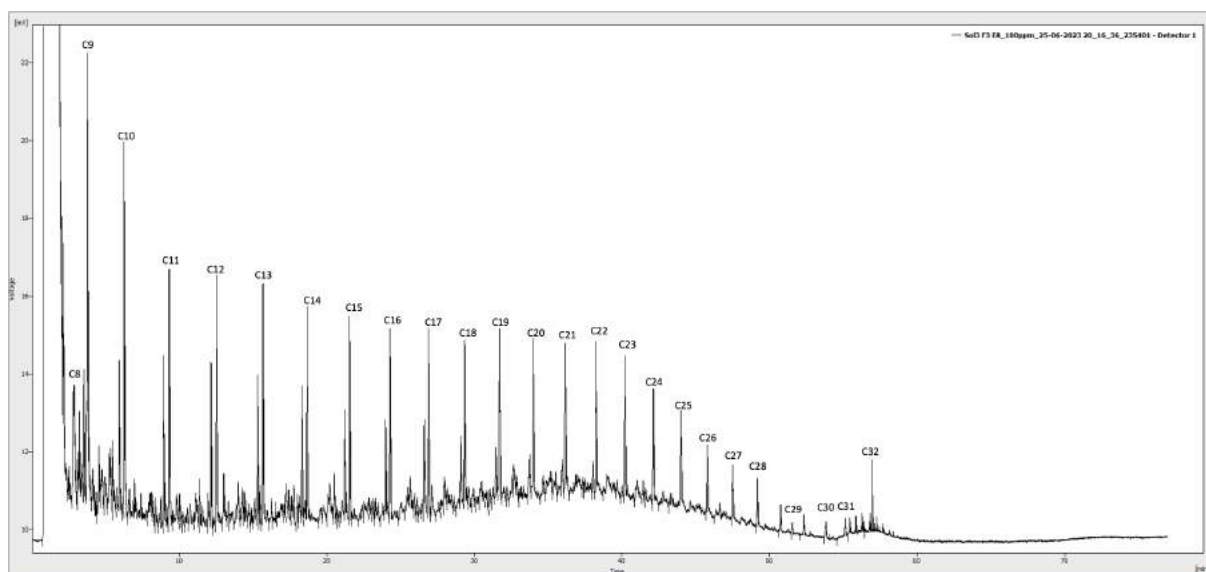


Figura C.3 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 2 sem aditivos.

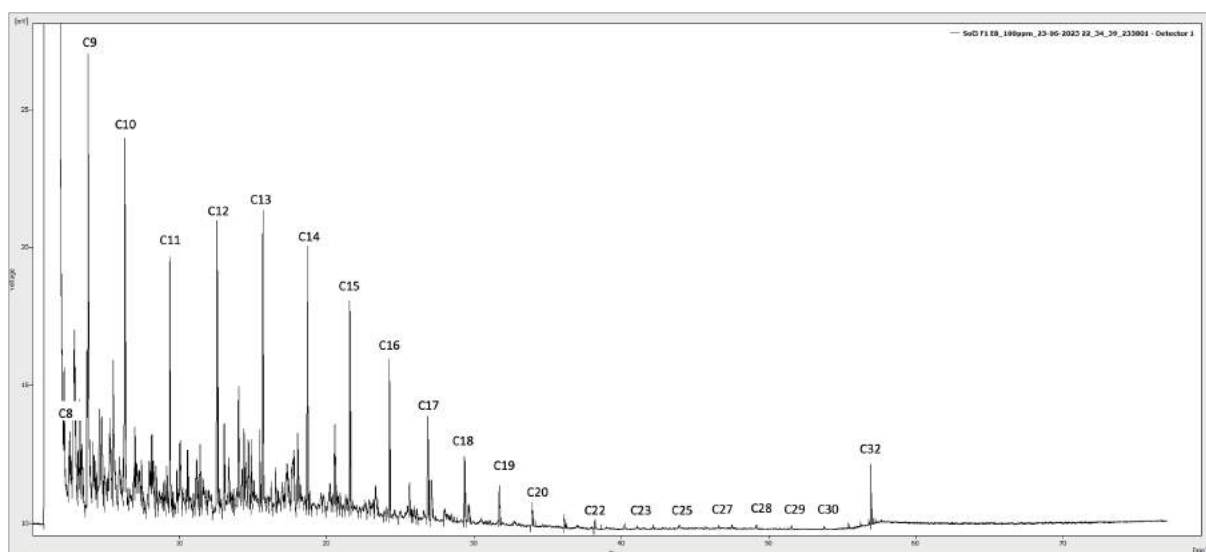


Figura C.4 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com carvão de CDR.

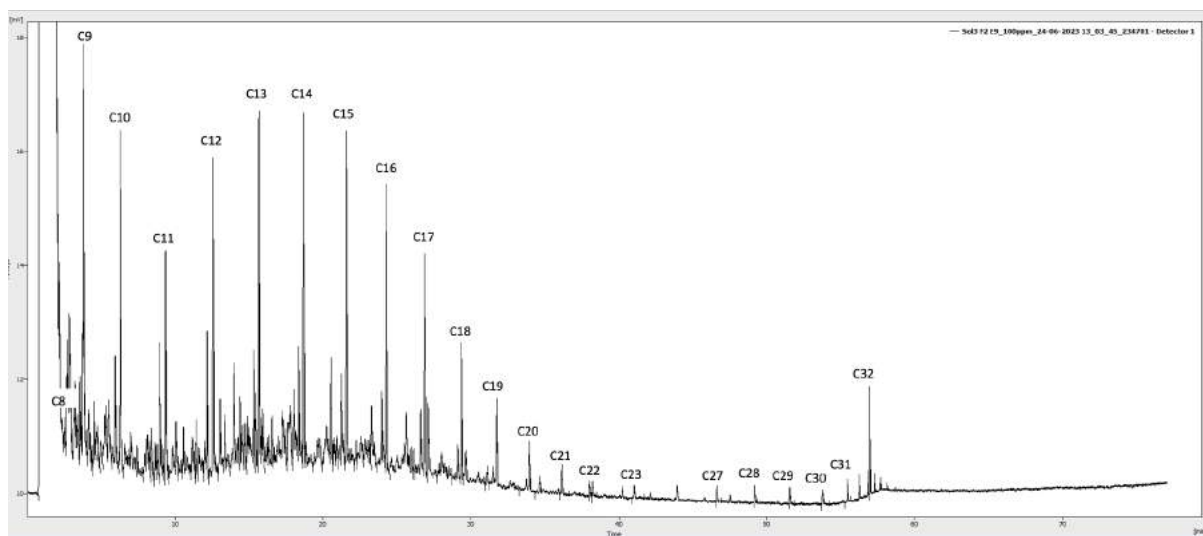


Figura C.5 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com carvão de CDR.

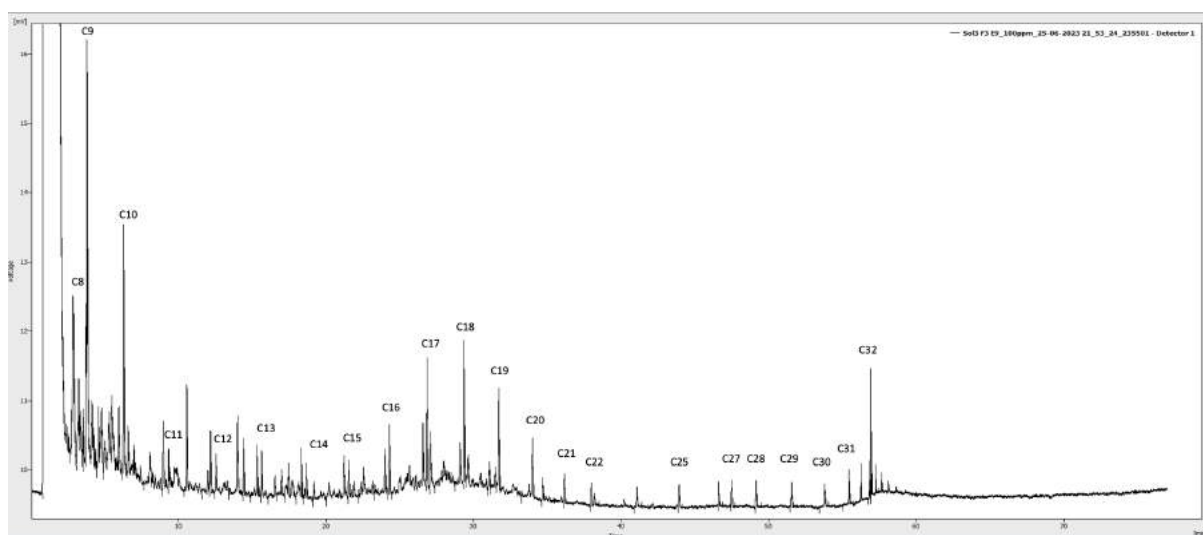


Figura C.6 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com carvão de CDR.

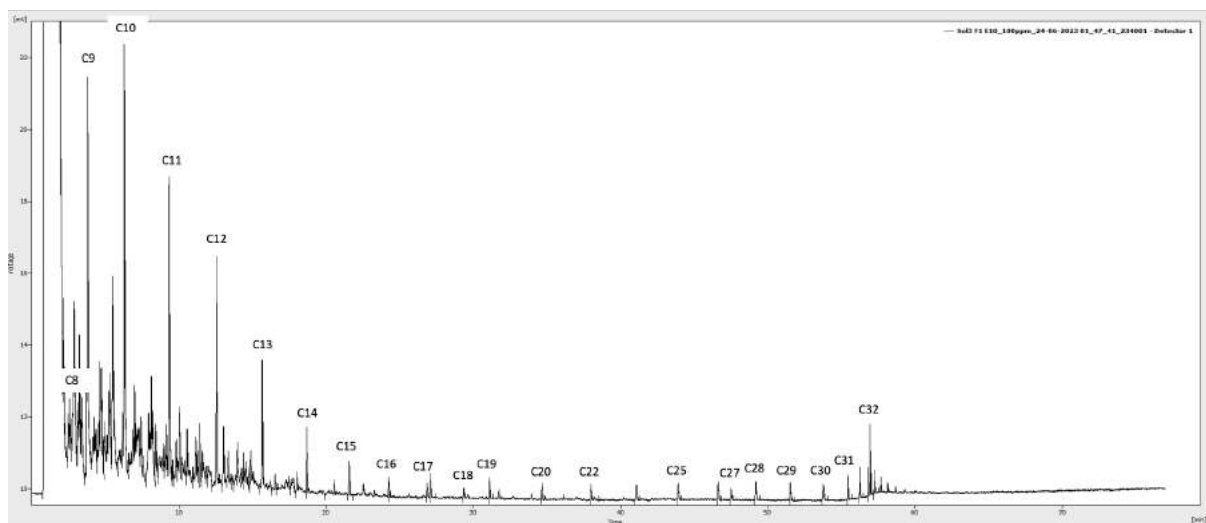


Figura C.7 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com Biomassa.

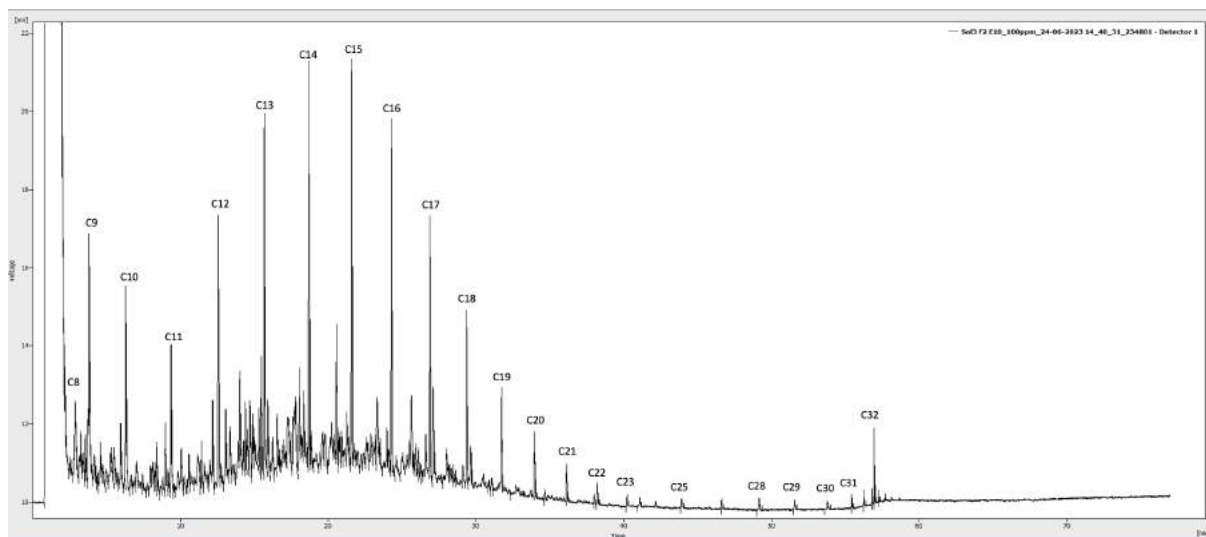


Figura C.8 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com Biomassa.

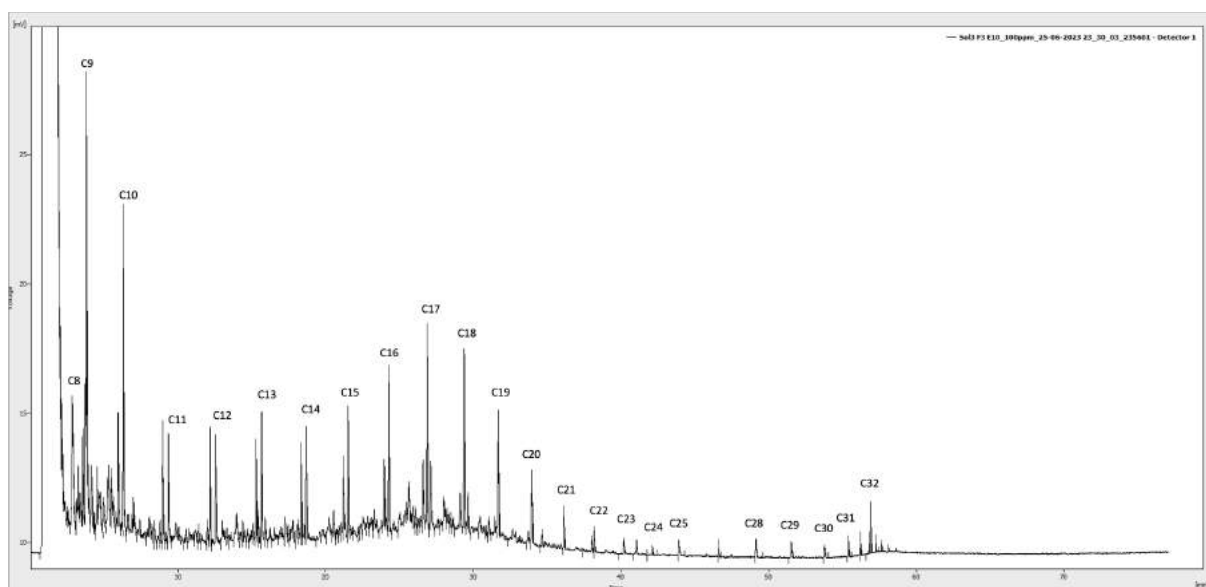


Figura C.9 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 com Biomassa.

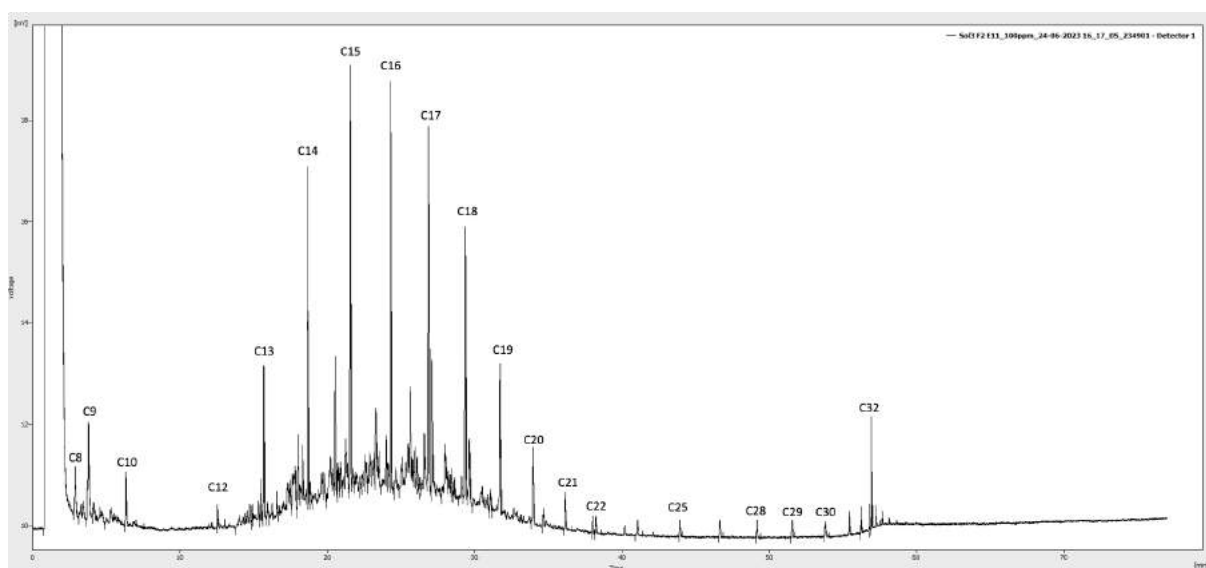


Figura C.10 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 sem aditivos.

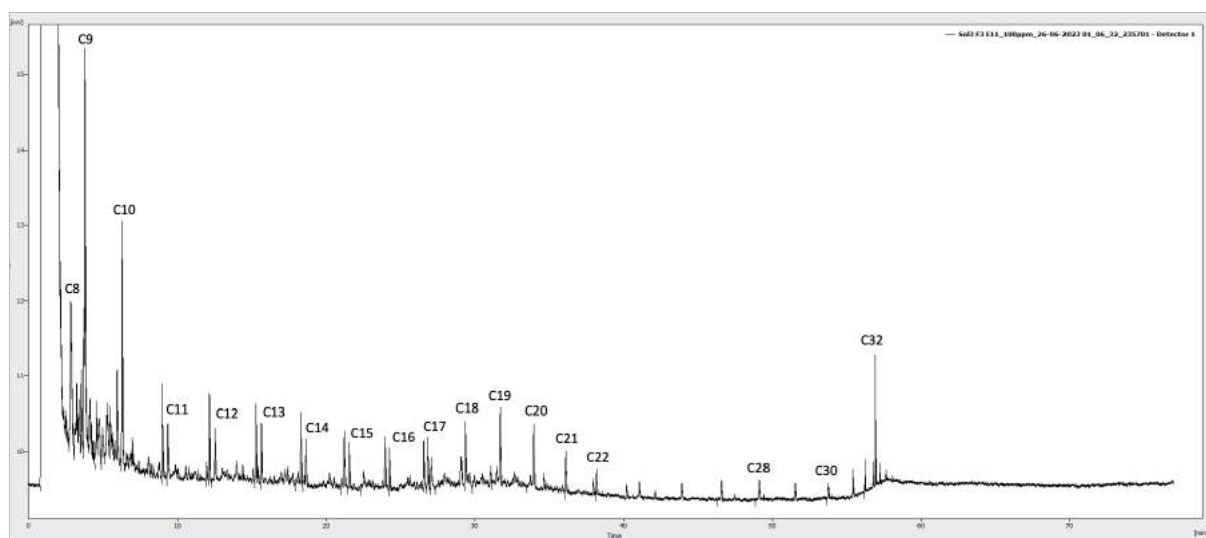


Figura C.11 - Cromatograma da 3^a fração de destilado obtido no ensaio com lama 1 sem aditivos.

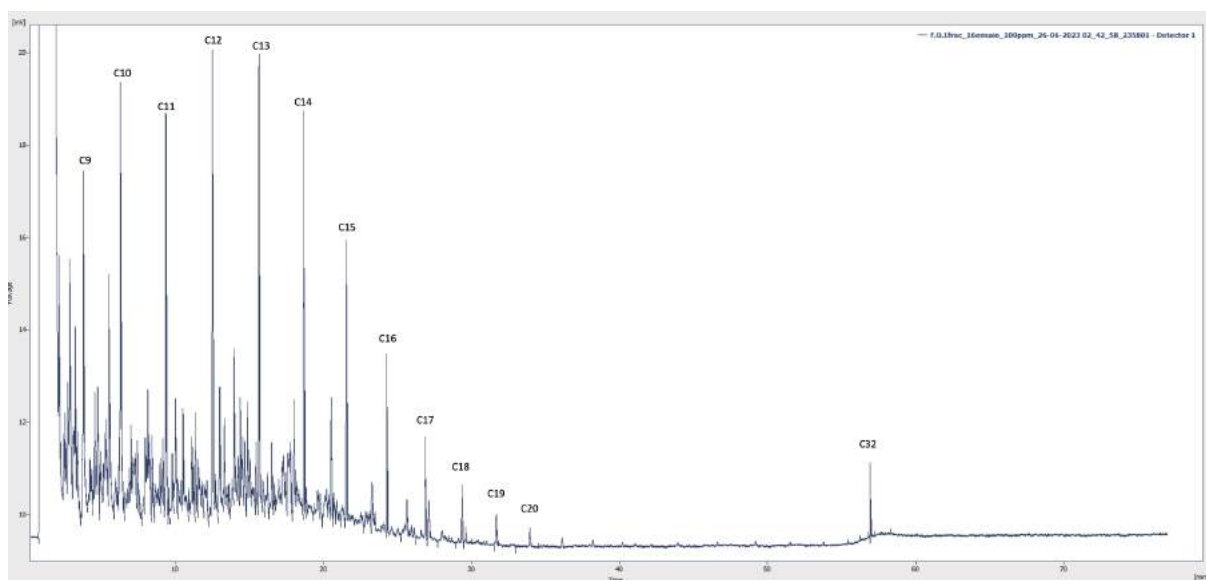


Figura C.12 - Cromatograma da 1^a fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 sem aditivos.

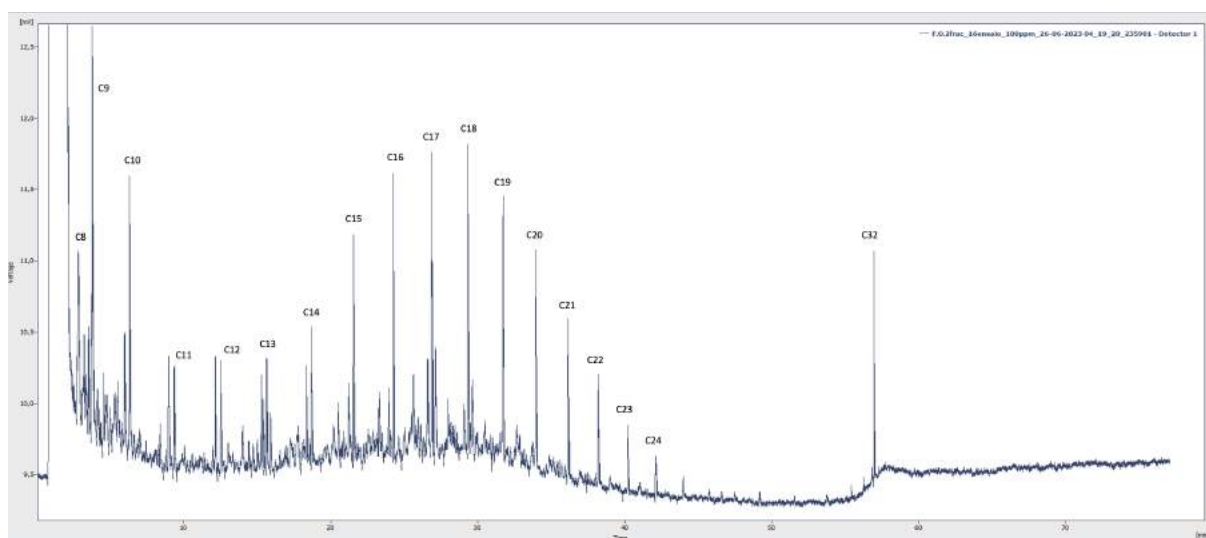


Figura C.13 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 sem aditivos.

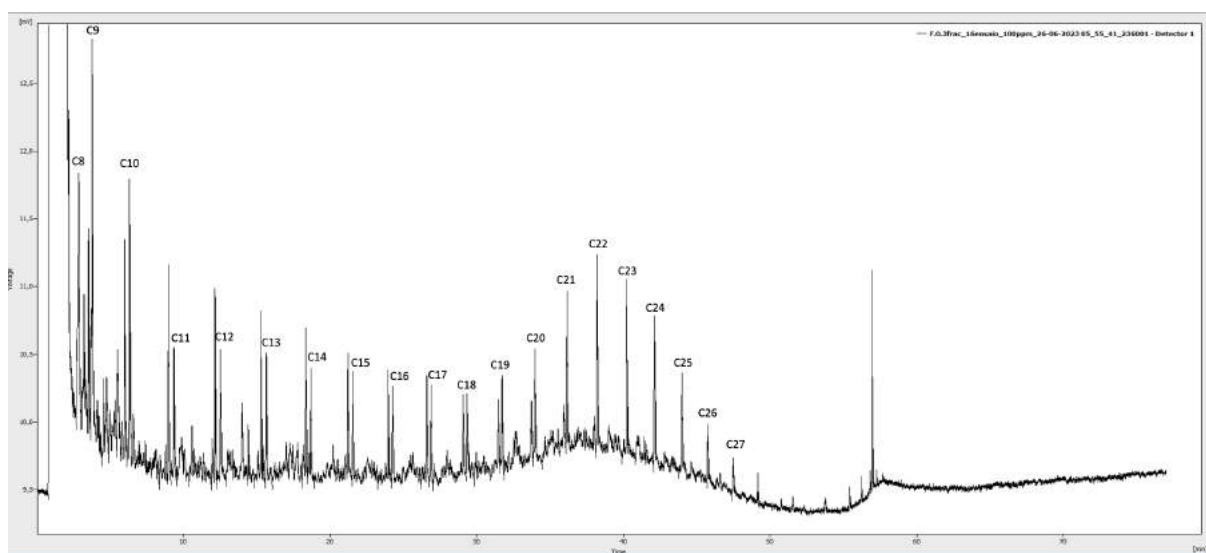


Figura C.14 - Cromatograma da 3ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 sem aditivos.

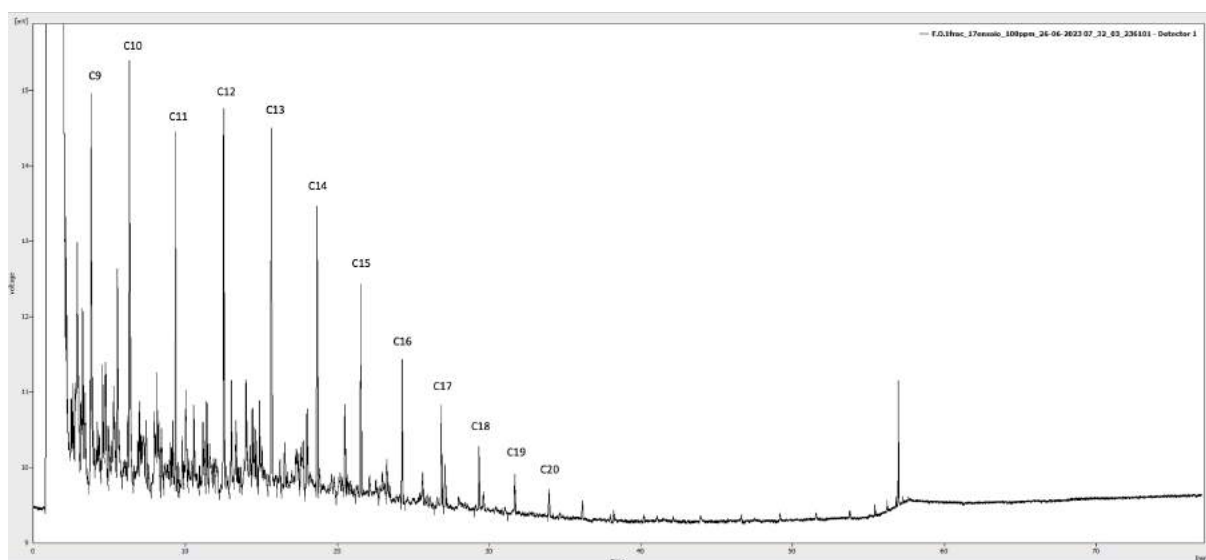


Figura C.15 - Cromatograma da 1ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com Biomassa.

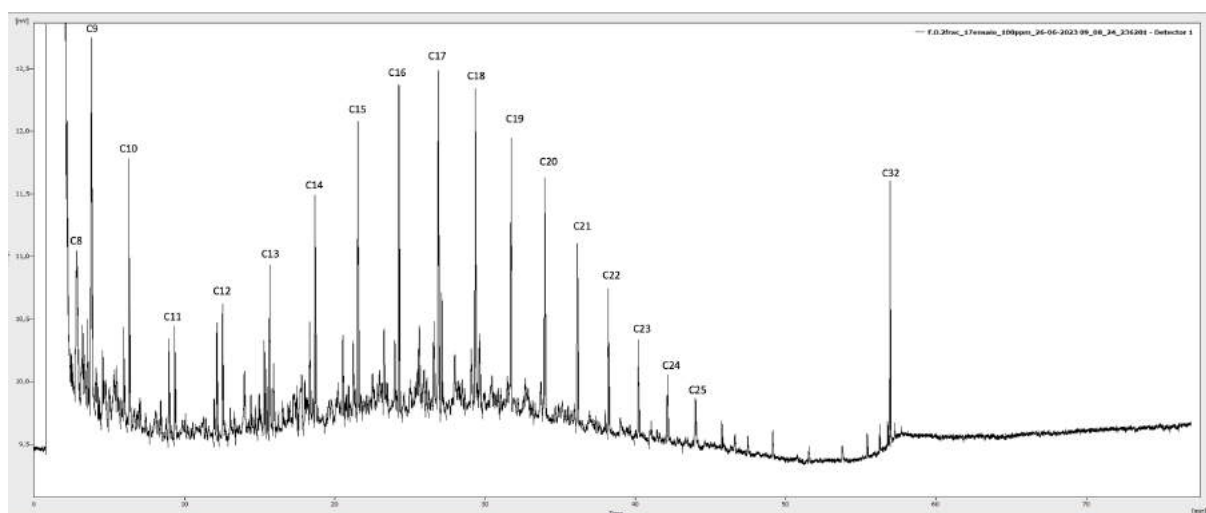


Figura C.16 - Cromatograma da 2ª fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com Biomassa.

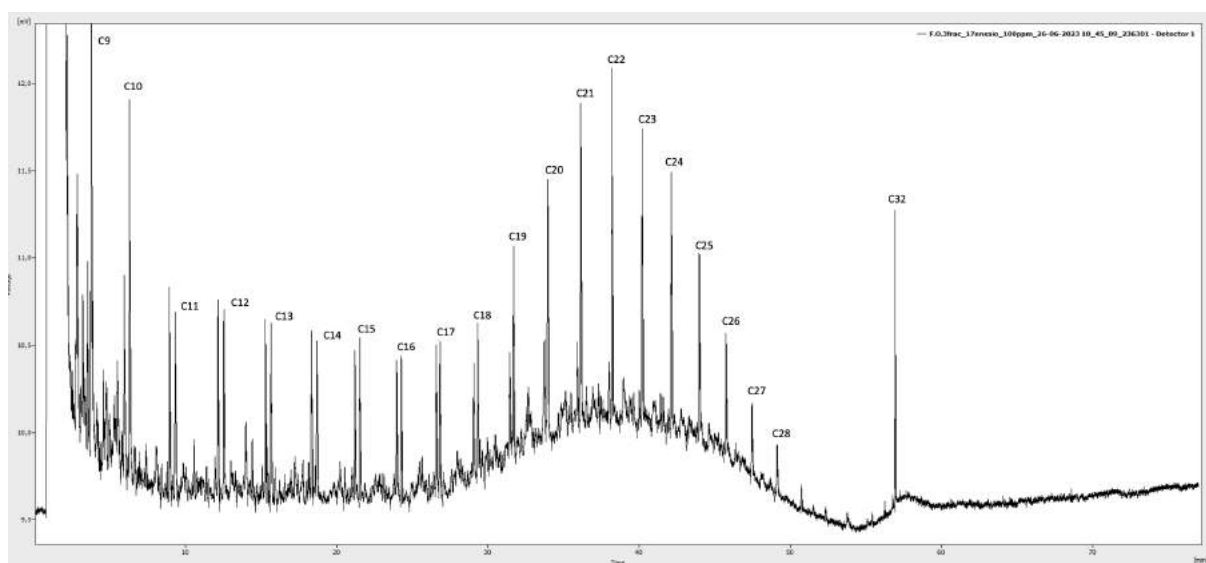


Figura C.17 - Cromatograma da 3^a fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com Biomassa.

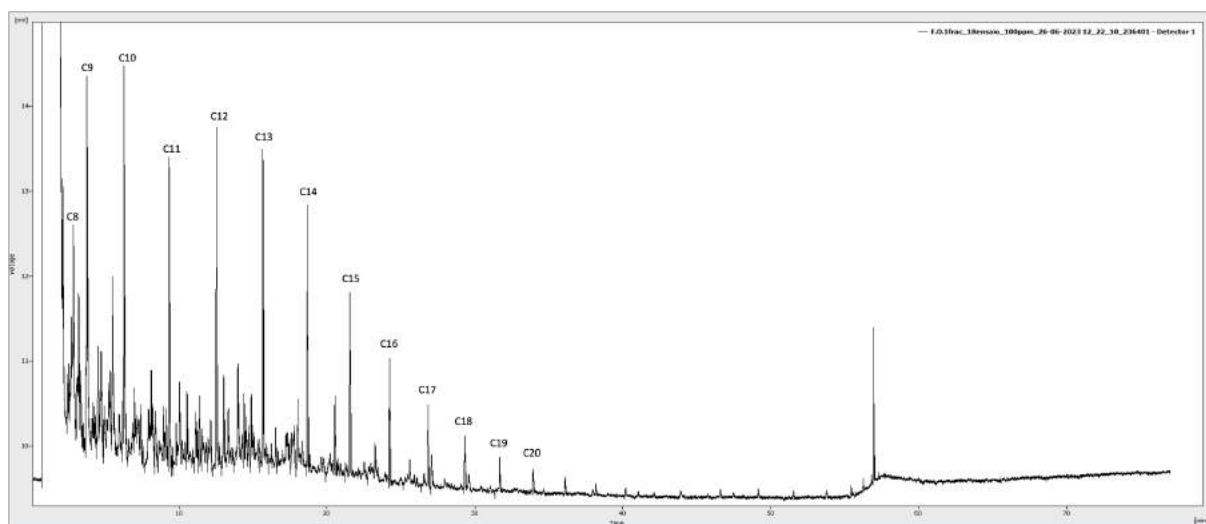


Figura C.18 - Cromatograma da 1^a fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com carvão de CDR.

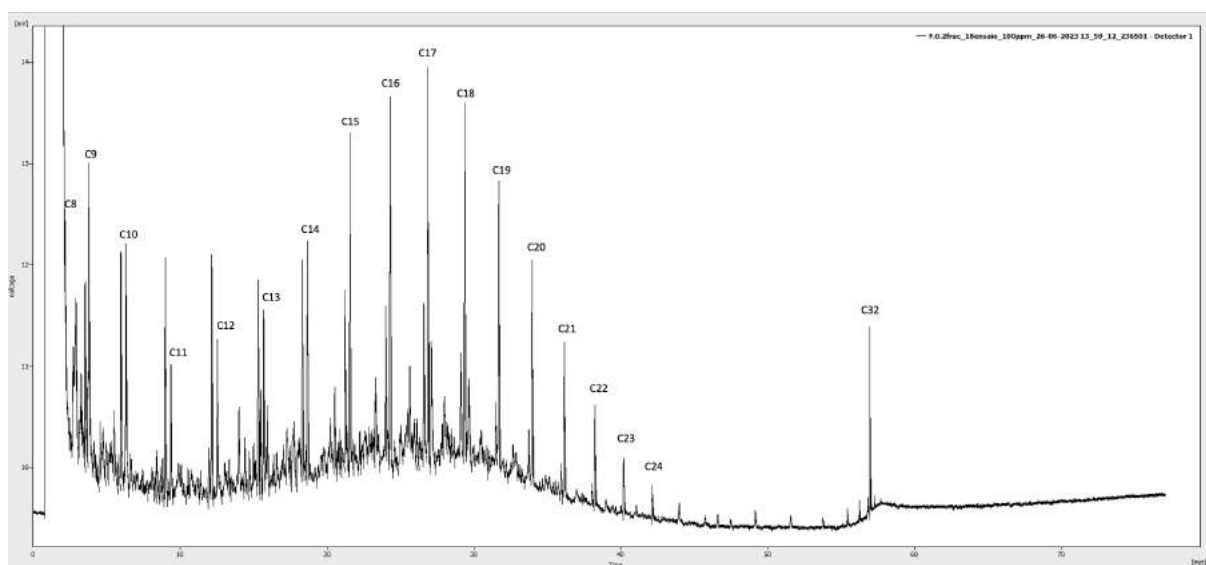


Figura C.19 - Cromatograma da 2^a fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com carvão de CDR.

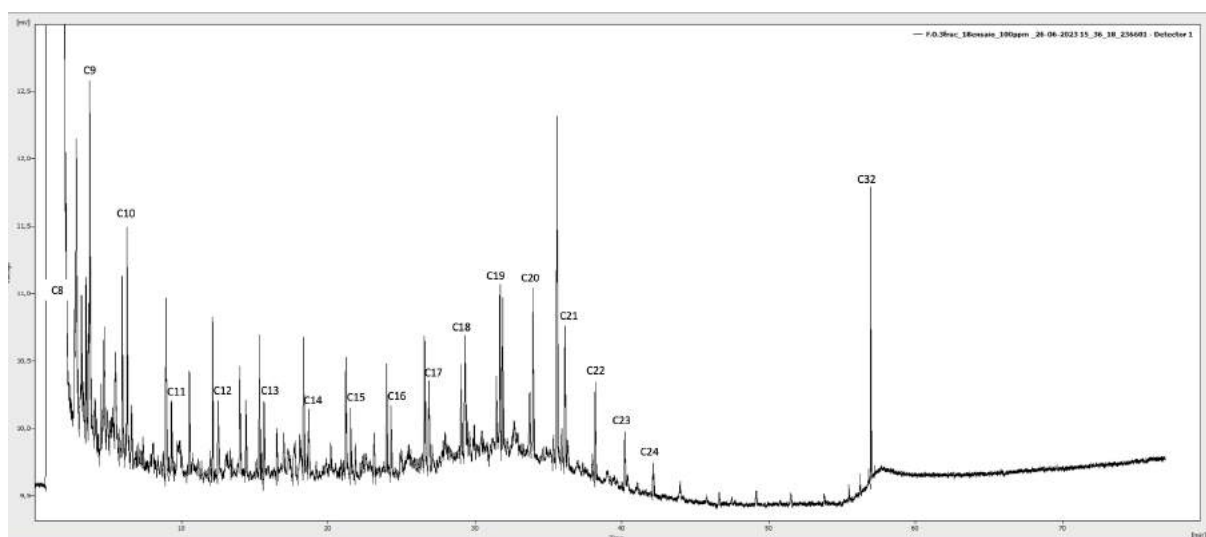


Figura C.20 - Cromatograma da 3^a fração de destilado obtido no ensaio com lama 3 com carvão de CDR.

D. ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÓMICA

Na tabela D.1 encontram-se discriminadas as parcelas que compõem o investimento fixo. O custo do equipamento corresponde ao orçamento fornecido por duas empresas, e as restantes parcelas foram calculadas com base nas percentagens indicadas. ^[99]

Tabela D.0.1 - Parcelas consideradas para o investimento fixo.

	% do Equip	Custo
Equipamento	-	39 388,50 €
Instalações elétricas	13%	4 923,56 €
Projeto e fiscalização	30%	11 816,55 €
Despesas de empreitada	30%	11 816,55 €
Provisão para imprevistos	15% *	5 039,41 €
Segurança	3% **	2 211,65 €
Manutenção	6,5% **	5 659,93 €
Total Investimento Fixo		80 856,16 €

Legenda: *percentagem da soma dos custos indiretos e diretos; **percentagem do total de investimento fixo.

A tabela D.2 representa os custos considerados para o cálculo do custo de produção por tonelada de produtos (carvão + destilado). Para a eletricidade considerou-se que por cada *batch* se gastam 246,5kWh (valor fornecido pelas empresas contactadas); a quantidade de fuelóleo foi obtida através do balanço energético; para o tratamento de águas considerou-se um custo de 25€/m³; e para as restantes utilidades (utilidade fria utilizada no condensador e permutador) considerou-se que seria 20% do custo de fabrico. ^[99]

Tabela D.0.2 - Discriminação das parcelas consideradas para o custo de produção.

Unidades/cenários	Lama 1 e Lama 2, 2022 Carvão como combustível	Lama 1 e Lama 2, 2021 Carvão como combustível	Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2021 Carvão como combustível	L1+biomassa e L2, 2021 Lama 1 + biomassa e Lama 2, 2021 Carvão como combustível	Lama 1 + biomassa e Lama 2, 2022 Carvão como combustível	Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2022 Carvão como combustível
Quantidade de lamas 1 processadas	ton/ano	170,28	112,04	112,04	112,04	170,28
Quantidade de lamas 2 processadas	ton/ano	269,44	19,52	19,52	19,52	269,44
Quantidade de aditivo processado	ton/ano	-	-	56,02	56,02	85,14
Quantidade de resíduo oleoso processado	ton/ano	384,12	119,42	160,13	159,92	446,00
Quantidade de carvão produzido	ton/ano	197,32	60,02	121,62	107,86	290,93
Quantidade de destilado produzido	ton/ano	436,60	108,25	129,31	121,88	468,61
Quantidade de fase aquosa produzida	ton/ano	102,46	58,36	56,23	78,75	99,23
Eletricidade	€/ano	4 980,75 €	1 490,19 €	2 124,73 €	2 124,73 €	5 945,13 €
Fuelóleo	€/ano	19 960,85 €	6 796,73 €	3 301,56 €	4 806,57 €	19 935,98 €
Mão de obra	€/ano				57 600,00 €	57 600,00 €
Tratamento fase aquosa	€/ano	2 569,21 €	1 463,39 €	1 409,98 €	1 974,67 €	2 488,21 €
Utilidades	€/ano	21 277,70 €	16 837,58 €	16 109,07 €	16 626,49 €	21 244,95 €
Total custos anuais	€/ano	106 388,51 €	84 187,89 €	80 545,34 €	83 132,47 €	111 383,82 €
Custo de produção por tonelada de produtos (carvão + destilado) produzidos	€/ton carvão + destilado produzidos	167,83 €	500,31 €	320,99 €	361,85 €	153,14 €

Na tabela D.3 encontra-se a estrutura de custos do processo para cada cenário considerado.

Tabela D.0.3 - Estrutura de Custos.

	Lama 1 e Lama 2, 2022 Carvão como combustível	Lama 1 e Lama 2, 2021 Carvão como combustível	Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2021 Carvão como combustível	L1+biomassa e L2, 2021 Lama 1 + biomassa e Lama 2, 2021 Carvão como combustível	Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2021 Carvão como combustível	L1+biomassa e L2, 2021 Lama 1 + biomassa e Lama 2, 2021 Carvão como combustível
Eletricidade	2%	1%	1%	1%	2%	2%
Fuelóleo	8%	5%	2%	3%	8%	7%
Mão de obra	24%	46%	40%	40%	21%	21%
Tratamento água	1%	1%	1%	1%	1%	1%
Utilidades	9%	13%	11%	12%	8%	8%
Matérias-Primas	56%	33%	45%	42%	59%	61%
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%

As tabelas D.4 a D.6 representam a demonstração de resultado dos 3 cenários considerados com as quantidades enviadas para aterro em 2021, para os quais o processo é economicamente inviável.

Tabela D.0.4 - Demonstração de resultados para o cenário de lama 1 e 2 sem aditivos, com as quantidades enviadas para aterro em 2021, e considerando que o carvão produzido é comercializado ao preço do carvão vegetal.

Lama 1 e Lama 2, 2021 Carvão como combustível						
Capacidade anual processamento Lamas	ton/ano	146,18				
Pressupostos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Quantidade Lama 1 processada (ton/ano)	0,00	62,24	112,04	112,04	112,04	
Quantidade Lama 2 processada (ton/ano)	0,00	10,84	19,52	19,52	19,52	
Aditivo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Quantidade Resíduo oleoso processado (ton/ano)	0,00	66,34	119,42	119,42	119,42	
Quantidade carvão produzido (ton/ano)	0,00	33,34	60,02	60,02	60,02	
Quantidade destilado produzido (ton/ano)	0,00	33,34	60,02	60,02	60,02	
TOC (%)	0%	50%	90%	90%	90%	
Proveitos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Carvão como Combustível	- €	4 172,06 €	7 509,70 €	7 509,70 €	7 509,70 €	
Destilado	- €	16 672,22 €	30 010,00 €	30 010,00 €	30 010,00 €	
Total (1)	- €	20 844,28 €	37 519,70 €	37 519,70 €	37 519,70 €	
Custos		Ano				
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Matéria-prima	- €	23 221 €	41 797 €	41 797 €	41 797 €	
Custos industriais	- €	33 365 €	60 058 €	60 058 €	60 058 €	
Total	- €	56 586 €	101 855 €	101 855 €	101 855 €	
EBITDA (3)= (1)-(2)	- €	- 35 742 €	- 64 335 €	- 64 335 €	- 64 335 €	
Depreciação e Amortizações (4)	- €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	
EBIT (5)=(3)-(4)	- €	- 50 171 €	- 78 765 €	- 78 765 €	- 78 765 €	
Free Cash Flow (5)+(4)=(6)	- €	- 35 742 €	- 64 335 €	- 64 335 €	- 64 335 €	
Investimento fixo	80 856 €					
Valor residual	- €	- €	- €	- €	27 769 €	
Custo de aterro	- €	- 10 963 €	- 21 927 €	- 21 927 €	- 21 927 €	
EBIT - custo de aterro	- €	- 39 208 €	- 56 838 €	- 56 838 €	- 56 838 €	
Free Cash Flow - custo de aterro	- €	- 24 778 €	- 42 408 €	- 42 408 €	- 42 408 €	
Cash flow líquido	- 80 856 €	- 24 778 €	- 42 408 €	- 42 408 €	- 42 408 €	
Cash flow líquido+Valor residual	- 80 856 €	- 24 778 €	- 42 408 €	- 42 408 €	- 14 639 €	

Tabela D.0.5 - Demonstração de resultados para o cenário de lama 1 com carvão de CDR e lama 2 sem aditivos, com as quantidades enviadas para aterro em 2021, e considerando que o carvão produzido é comercializado ao preço do carvão vegetal.

Lama 1 + carvão de CDR e Lama 2, 2021 Carvão como combustível						
Capacidade anual processamento Lamas	ton/ano		146,18			
Pressupostos			Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Quantidade Lama 1 processada (ton/ano)	0,00	62,24	112,04	112,04	112,04	
Quantidade Lama 2 processada (ton/ano)	0,00	10,84	19,52	19,52	19,52	
Quantidade carvão de CDR processada (ton/ano)	0,00	31,12	56,02	56,02	56,02	
Quantidade Resíduo oleoso processado (ton/ano)	0,00	88,96	160,13	160,13	160,13	
Quantidade carvão produzido (ton/ano)	0,00	67,57	121,62	121,62	121,62	
Quantidade destilado produzido (ton/ano)	0,00	71,84	129,31	129,31	129,31	
TOC (%)	0%	50%	90%	90%	90%	
Proveitos			Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Carvão como Combustível	- €	8 453,94 €	15 217,09 €	15 217,09 €	15 217,09 €	
Destilado	- €	35 919,44 €	64 655,00 €	64 655,00 €	64 655,00 €	
Total (1)	- €	44 373,39 €	79 872,09 €	79 872,09 €	79 872,09 €	
Custos			Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4	
Matéria-prima	- €	36 004 €	64 807 €	64 807 €	64 807 €	
Custos industriais	- €	44 747 €	80 545 €	80 545 €	80 545 €	
Total	- €	80 751 €	145 352 €	145 352 €	145 352 €	
EBITDA (3)= (1)-(2)	- €	- 36 378 €	- 65 480 €	- 65 480 €	- 65 480 €	
Depreciação e Amortizações (4)	- €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	
EBIT (5)=(3)-(4)	- €	- 50 807 €	- 79 910 €	- 79 910 €	- 79 910 €	
Free Cash Flow (5)+(4)=(6)	- €	- 36 378 €	- 65 480 €	- 65 480 €	- 65 480 €	
Investimento fixo	80 856 €					
Valor residual	- €	- €	- €	- €	27 769 €	
Custo de aterro	- €	- 10 963 €	- 21 927 €	- 21 927 €	- 21 927 €	
EBIT - custo de aterro	- €	- 39 844 €	- 57 983 €	- 57 983 €	- 57 983 €	
Free Cash Flow - custo de aterro	- €	- 25 415 €	- 43 554 €	- 43 554 €	- 43 554 €	
Cash flow líquido	- 80 856 €	- 25 415 €	- 43 554 €	- 43 554 €	- 43 554 €	
Cash flow líquido+Valor residual	- 80 856 €	- 25 415 €	- 43 554 €	- 43 554 €	- 15 785 €	

Tabela D.0.6 - Demonstração de resultados para o cenário de lama 1 com biomassa e lama 2 sem aditivos, com as quantidades enviadas para aterro em 2021, e considerando que o carvão produzido é comercializado ao preço do carvão vegetal

Lama 1 + biomassa e Lama 2, 2021 Carvão como combustível					
Capacidade anual processamento Lamas	ton/ano	146,18			
Pressupostos		Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4
Quantidade Lama 1 processada (ton/ano)	0,00	62,24	112,04	112,04	112,04
Quantidade Lama 2 processada (ton/ano)	0,00	10,84	19,52	19,52	19,52
Quantidade biomassa processada (ton/ano)	0,00	31,12	56,02	56,02	56,02
Quantidade Resíduo oleoso processado (ton/ano)	0,00	88,84	159,92	159,92	159,92
Quantidade carvão produzido (ton/ano)	0,00	59,92	107,86	107,86	107,86
Quantidade destilado produzido (ton/ano)	0,00	67,71	121,88	121,88	121,88
TOC (%)	0%	50%	90%	90%	90%
Proveitos		Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4
Carvão como Combustível	- €	7 497,47 €	13 495,44 €	13 495,44 €	13 495,44 €
Destilado	- €	33 855,56 €	60 940,00 €	60 940,00 €	60 940,00 €
Total (1)	- €	41 353,02 €	74 435,44 €	74 435,44 €	74 435,44 €
Custos		Ano			
	n	n+1	n+2	n+3	n+4
Matéria-prima	- €	33 196 €	59 753 €	59 753 €	59 753 €
Custos industriais	- €	46 185 €	83 132 €	83 132 €	83 132 €
Total	- €	79 381 €	142 886 €	142 886 €	142 886 €
EBITDA (3)= (1)-(2)	- €	38 028 €	68 450 €	68 450 €	68 450 €
Depreciação e Amortizações (4)	- €	14 429 €	14 429 €	14 429 €	14 429 €
EBIT (5)=(3)-(4)	- €	52 457 €	82 880 €	82 880 €	82 880 €
Free Cash Flow (5)+(4)=(6)	- €	38 028 €	68 450 €	68 450 €	68 450 €
Investimento fixo	80 856 €				
Valor residual	- €	- €	- €	- €	27 769 €
Custo de aterro	- €	10 963 €	21 927 €	21 927 €	21 927 €
EBIT - custo de aterro	- €	41 494 €	60 953 €	60 953 €	60 953 €
Free Cash Flow - custo de aterro	- €	27 065 €	46 524 €	46 524 €	46 524 €
Cash flow líquido	- 80 856 €	27 065 €	46 524 €	46 524 €	46 524 €
Cash flow líquido+Valor residual	- 80 856 €	27 065 €	46 524 €	46 524 €	18 755 €

As figuras D.7 e D.8 representam os gráficos relativos às análises de sensibilidade ao preço da biomassa e carvão de CDR (matérias-primas), através dos quais se conclui que estes não são fatores que influenciem de forma relevante a viabilidade económica do processo.

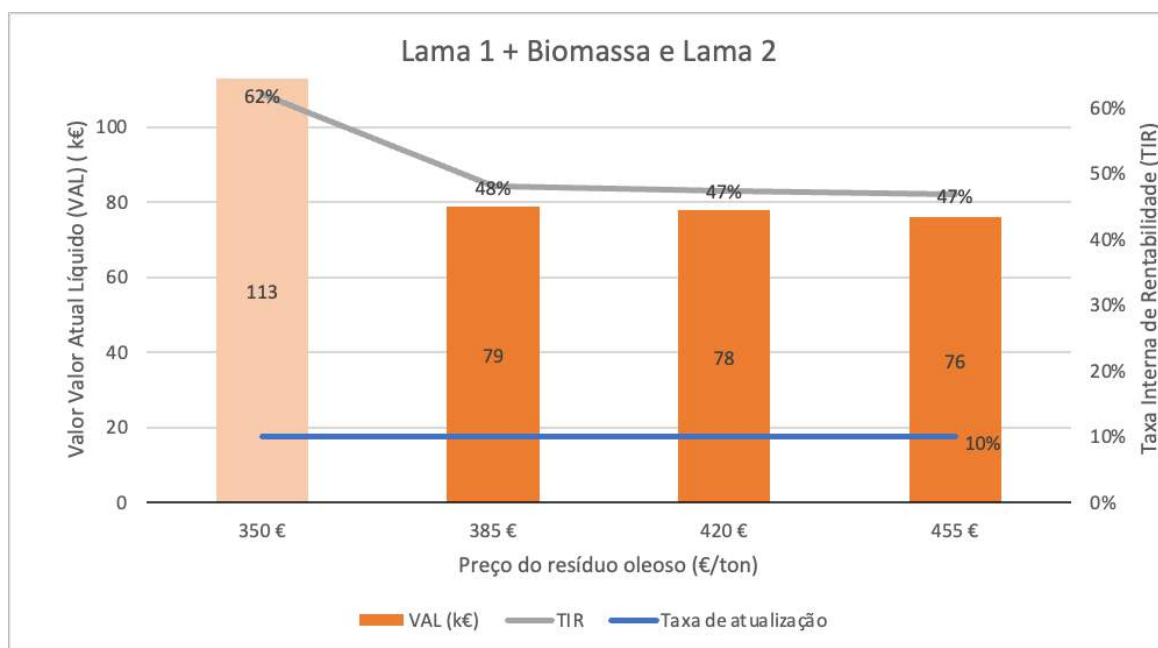


Figura D.7 – Resultados da análise de sensibilidade ao preço da biomassa para o cenário de Lama 1 com Biomassa e Lama 2, com as quantidades de 2022.

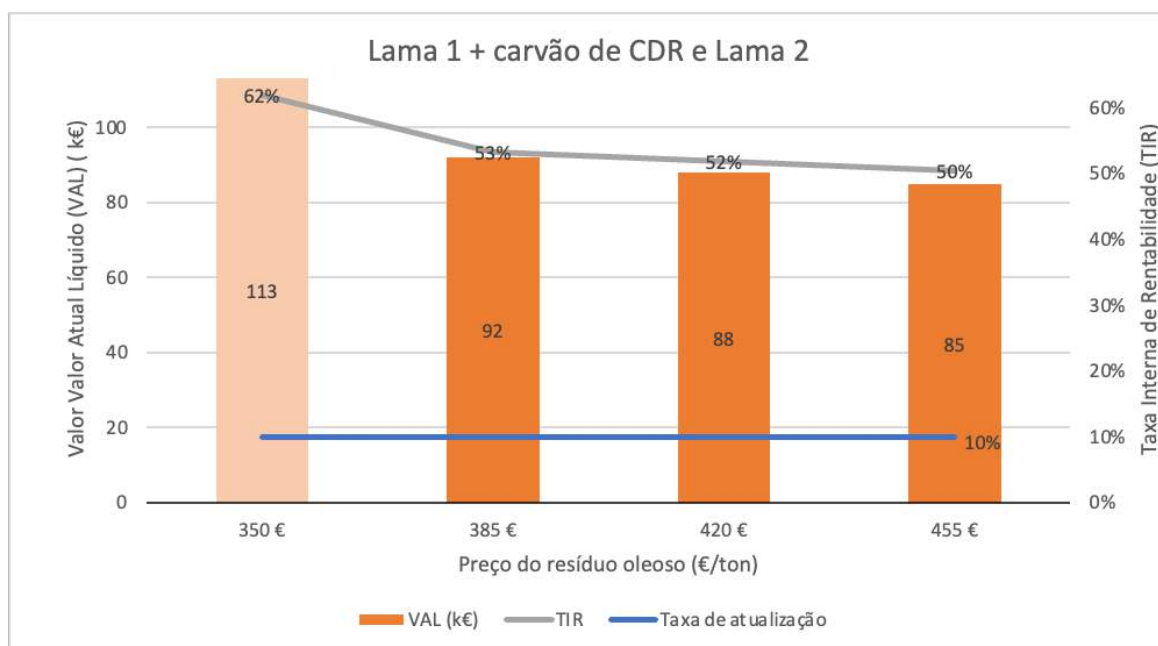


Figura D.8 - Resultado da análise de sensibilidade ao preço do carvão de CDR para o cenário de Lama 1 com carvão de CDR e Lama 2, com as quantidades de 2022.



