

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



**Conceito de bio-refinaria aplicado ao processo de
hidrogenação de óleo de peixe para a produção de um
combustível alternativo**

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Diana Sofia Carreira de Sousa

Dissertação orientada por:
Professora Doutora Paula Costa
Professora Doutora Filomena Pinto

Agradecimentos

Em primeira instância quero agradecer às minhas orientadoras, a Professora Doutora Paula Costa e a Professora Doutora Filomena Pinto, por todos os ensinamentos, dedicação, paciência e disponibilidade. Sem a sua orientação teria sido mais difícil.

Ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), pela cedência das suas instalações e equipamentos para a realização dos ensaios necessários neste estudo, e a todos os seus colaboradores por toda a simpatia, o meu muito obrigada.

Um agradecimento em especial ao Sr. Rui Dias, gerente da empresa Narciso Dias & Filhos, Lda., pela sua amabilidade em disponibilizar, sem qualquer entrave, a matéria-prima.

À minha mãe e ao meu pai um agradecimento muito especial, por me apoiarem em todas as minhas decisões académicas, por todo o carinho, compreensão, paciência, disponibilidade e acima de tudo por acreditarem sempre em mim incentivando-me a nunca desistir.

Ao meu irmão, por ser o meu melhor amigo e por me ter ajudado nas mais diversas ocasiões. Agradeço-lhe pelos momentos de pura descontração, mas também por todo o carinho, persistência e suporte. Muito obrigada!

Ao João, por todos os momentos de conversa, lazer, pela força, por ser incansável em todos os momentos, pela ajuda prestada, dedicação, companheirismo e particularmente por toda a paciência, o meu especial obrigada!

Agradeço igualmente à minha amiga Filipa, que com a sua experiência e persistência me auxiliou na resolução de pequenos problemas que surgiram de forma inesperada. Agradeço-lhe também por todas as conversas e por todo o apoio.

Por fim, quero agradecer a todos os meus familiares e amigos, pela compreensão pela minha falta de disponibilidade e ausência, e por de uma forma ou de outra me terem auxiliado.

Resumo

O esgotamento das reservas de petróleo bruto e a crescente preocupação com as emissões dos gases de efeito de estufa (GEE), têm vindo a incentivar a criação de propostas legislativas e regulamentares, de modo a que haja substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis passíveis de utilização em motores convencionais.

Assim, cada vez mais se têm desenvolvido investigações nesta área. A hidrogenação de óleos/gorduras tem despertado especial interesse na comunidade científica, uma vez que é a partir dos triglicéridos presentes nos óleos/gorduras, – aos quais são quebradas as ligações duplas de carbono originais – que se dá a formação de um produto líquido rico em hidrocarbonetos, constituintes do petróleo.

A presente dissertação consistiu num estudo onde se aplicou o conceito de bio-refinaria ao processo de hidrogenação de óleo de peixe, com o objetivo de produzir um combustível alternativo, com características físico-químicas muito semelhantes aos combustíveis convencionais, como o gasóleo e a gasolina. Nesse seguimento, foi estudada a influência dos parâmetros experimentais, como a temperatura, tempo de reação e atmosfera reacional, no rendimento do processo e na composição do produto líquido final.

No primeiro estudo averiguou-se a influência da temperatura do processo, para isso foram testadas quatro temperaturas, 380°C, 400°C, 420°C e 450°C, a uma pressão inicial de hidrogénio de 6 bar e com um tempo de reação de 30 minutos. Verificou-se que o incremento da temperatura proporciona um aumento de hidrocarbonetos, sendo que a maior percentagem volumétrica obtida foi para 450°C.

Para o estudo do efeito do tempo de reação, foram utilizados tempos de residência de 0, 15, 30 e 60 minutos, para uma temperatura de 400°C e uma pressão inicial de hidrogénio de 6 bar. Observou-se que quanto maior o tempo de reação, maiores e mais extensas seriam as reações de *cracking*, pelo que se obteria uma maior formação de compostos gasosos que dariam origem a hidrocarbonetos mais pequenos e mais leves. Foi para o tempo de reação mais longo, 60 minutos, que se verificou uma maior conversão em *n*-alcanos.

No último estudo, apurou-se qual seria o efeito da alteração da atmosfera reacional, uma vez que nos dois estudos anteriores se tinha usado uma atmosfera reativa (H₂). Para este estudo substituiu-se então a atmosfera reativa por uma atmosfera inerte (N₂), para as mesmas condições de temperatura (400°C, 420°C e 450°C) e tempo de reação (30 minutos), utilizados no primeiro estudo. Após uma comparação entre o primeiro e este último estudo constatou-se que uma atmosfera reativa é mais vantajosa – para temperaturas de 420°C e 450°C – na obtenção de hidrocarbonetos de fração do gasóleo.

Palavras-Chave: Hidrogenação, óleo de peixe, combustível alternativo, hidrocarbonetos.

Abstract

The curtailment of fuel reserves and the ever-growing concern about emissions of greenhouse gases (GHG), has been an incentive to the creation of legislative and regulatory measures, with the goal of ensuring the replacement of fossil fuels by biofuels, which could be used in conventional engines.

Therefore, more and more investigations have been developed in this area. The hydrogenation of oils/fats has raised special interest among the scientific community, since a liquid product rich in hydrocarbons, constituents of petroleum, can be obtained from the rupture of the original double carbon bonds present in the triglycerides, found in the oils/fats.

In the present dissertation, a study was conducted in which the concept of bio-refinery was applied to the process of hydrogenation of fish oil, in order to produce an alternative fuel, with similar physical and chemical properties of a conventional fuel, such as diesel oil and gasoline. Bearing the aforementioned points in mind, the influence of the variation of several parameters were studied such as temperature, reaction time and reactional atmosphere, in the yield of the process, as well as the final liquid product composition.

In the first study, the influence of the temperature was assessed, in order to accomplish this, four temperatures were tested, 380°C, 400°C, 420°C and 450°C, at an initial hydrogen pressure of 6 bar and with a reaction time of 30 minutes. It was verified that with the increase in temperature, there is also an increase in the amount of hydrocarbons, being that the highest percentage was achieved at 450°C.

For the study of reaction time, different times were used, 0, 15, 30 and 60 minutes, for a reaction temperature of 400°C and an initial hydrogen pressure of 6 bar. It was concluded that the longer the reaction time, the bigger and more extent would be the *cracking* reactions, which would cause a higher formation of gas compounds, which originate smaller and lighter hydrocarbons. The highest conversion in *n*-alkanes was achieved with the longest reaction time, 60 minutes.

In the final study, it was evaluated which would be the effect of the modification of the reactional atmosphere, as in the former studies a reactive atmosphere (H₂) was used. For this study the reactive atmosphere was replaced with an unreactive one (N₂), maintaining the same temperature conditions (400°C, 420°C and 450°C) and reaction time (30 minutes), used in the first study. After a detailed comparison between the first and the last study, it was acknowledged that a reactive atmosphere would be more advantageous – for temperatures ranging from 420°C to 450°C – in the obtainment of hydrocarbons present in the diesel oil fraction.

Keywords: Hydrogenation, fish oil, alternative fuel, hydrocarbons.

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
Simbologia e Notações	x
Capítulo 1 – Introdução	12
1.1 Enquadramento Histórico	12
1.1.1 Consumo de Energia	13
1.1.2 Dependência dos combustíveis fósseis – Petróleo	15
1.1.3 Poluição atmosférica – GEE	17
1.1.4 Políticas e Estratégias adotadas na UE	19
1.2 Descrição do Projeto	20
Capítulo 2 – Biocombustíveis	22
2.1 Produção e Consumo	22
2.2 Composição e Propriedades de um combustível	25
2.3 Biocombustíveis Líquidos	27
2.3.1 Óleo tratado com hidrogénio (HVO)	28
2.4 Impactos Ambientais e Socioeconómicos	30
Capítulo 3 – Matéria-prima	34
3.1 Composição dos óleos e gorduras	34
3.2 Óleos e gorduras de origem animal – Indústria da Pesca	36
Capítulo 4 – Hidrogenação	38
4.1 Descrição do processo de hidrogenação	38
4.2 Condições do processo de hidrogenação	41
Capítulo 5 – Pirólise	46
5.1 Descrição do processo de pirólise	46
Capítulo 6 – Motivação para o presente trabalho	48
Capítulo 7 – Parte Experimental	50
7.1 Caraterização da matéria-prima	50
7.2 Ensaios de hidrogenação	51
7.3 Cálculo do rendimento dos produtos	52
7.3.1 Fração gasosa	52
7.3.2 Fração líquida	54
7.4 Caraterização dos produtos líquidos	54
7.4.1 Destilação e análise da fração líquida	55
Capítulo 8 – Apresentação e discussão dos resultados obtidos	56

8.1	Estudo do efeito da temperatura	58
8.1.1	Rendimento mássico dos produtos.....	58
8.1.2	Curvas de destilação.....	59
8.1.3	Caraterização da fase líquida	61
8.2	Estudo do efeito do tempo de reação	64
8.2.1	Rendimento mássico dos produtos.....	64
8.2.2	Curvas de destilação.....	65
8.2.3	Caraterização da fase líquida	66
8.3	Estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional.....	69
8.3.1	Rendimento mássico dos produtos.....	70
8.3.2	Curvas de destilação.....	71
8.3.3	Caraterização da fase líquida	73
Capítulo 9 – Conclusão.....		76
Capítulo 10 – Críticas ao trabalho e sugestão de trabalho futuro		80
Referências Bibliográficas.....		82
ANEXO A.....		86
ANEXO B.....		88

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Evolução da população mundial por ano, em milhões, entre os anos 1500 a 2015 e projeções até 2100. Fonte: (Worldometers).....	13
Figura 1.2 – Consumo de energia, <i>per capita</i> , em milhões de barris de petróleo equivalentes, por dia (Mbpe/dia), nos anos 1970 a 2040. Comparação feita para Mundo, Países em Vias de Desenvolvimento, OCDE e Eurásia. Fonte: (OPEC, 2015).....	14
Figura 1.3 – Contribuição das várias fontes de energia primária, em quadrilhões de btu e em percentagem (%), desde o ano de 1980 a 2013, e projeções até 2040. Fonte: (EIA, 2015).....	15
Figura 1.4 – Evolução da distribuição das reservas de petróleo reais nos anos 1994, 2004 e 2014, em percentagem para as regiões do Médio Oriente, América do Sul e Central, América do Norte, Europa e Eurásia, África, Ásia do Pacífico. Fonte: (BP, 2015).....	16
Figura 1.5 – Consumo de petróleo, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), nos anos 1990 e 2013, e projeções para os anos 2020, 2025 e 2030. OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico. Fonte: (IEA, 2015).....	16
Figura 1.6 – Consumo de Petróleo por sector, em percentagem (%), no ano de 2013. Fonte: (EIA, 2015).....	17
Figura 1.7 – Emissões de Gases de Efeitos de Estufa, a nível mundial, em percentagem (%), no ano 2014. Fonte: (IPCC, 2014).....	18
Figura 1.8 – Contribuição de cada sector económico nas emissões de GEE, em percentagem (baseado nas emissões globais de 2010). Fonte: (IPCC, 2014).....	18
Figura 1.9 – Emissões Globais de CO ₂ proveniente da queima de combustíveis fósseis e processos industriais, no ano de 2011, em percentagem (%). Fonte: (Marland, Boden, & Andres, 2015).....	19
Figura 2.1 – Evolução da produção de biocombustíveis (sem distinção do tipo) no Brasil, EUA, União Europeia e no Mundo, em milhares de barris por dia, nos anos 2005, 2006, 2011 e 2012. Fonte: (EIA, 2015).....	23
Figura 2.2 – Evolução do consumo de biocombustíveis (sem distinção do tipo), para os anos 2005, 2006, 2011, 2012, no Brasil, EUA, União Europeia, e Mundo. Fonte: (EIA, 2015).....	24
Figura 2.3 – Reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Os triglicerídeos (três moléculas de ácidos gordos e uma molécula de glicerol) reagem com um álcool, produzindo biodiesel e glicerol, como sub-produto.	27
Figura 3.1 – Estrutura molecular de ácidos gordos, glicerol e triglicerídeo.	34
Figura 4.1 – Reações que ocorrem durante o processo de Hidrogenação. Onde, (n): número ímpar; (x, y, z): n° de ligações duplas; (=): ligação dupla; (-): ligação simples. Fonte: (Veriansyah, et al., 2011).....	39
Figura 4.2 – Relação entre o número de átomos de carbono e o ponto congelamento das parafinas e <i>iso</i> -parafinas.....	40
Figura 7.1 – Esquema da instalação experimental utilizada nos ensaios da presente dissertação. 1- Autoclave; 2-Forno; 3-Tubo de entrada de gases; 4-Tubo de libertação de gás; 5-Tubo conectado a um disco de rutura de segurança; 6-Redutor de pressão; 7-Medidor de gases; 8-Circuito de leitura da temperatura da autoclave; 9-Manómetro; 10-Circuito de leitura da pressão na autoclave; 11- <i>termopar</i> ; 12-Medidor da temperatura do forno; 13-Controlador da autoclave; 14-Controlador do forno; 15-Circuito de leitura da temperatura do forno; 16-Válvula de recolha de gases; 17-Banho de arrefecimento.	51
Figura 8.1 – Evolução da temperatura e pressão, durante a fase de aquecimento [0 ; 22[min, tempo de reação [22 ; 52[min e arrefecimento [52 ; 57] min, no ensaio 400_30_6.....	58
Figura 8.2 – Efeito da temperatura no rendimento mássico dos produtos líquidos e gasosos. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.....	59
Figura 8.3 – Percentagens de 1ª fração destilada, 2ª fração destilada e resíduo, obtidas para os ensaios efetuados a 400°C, 420°C e 450°C. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.....	60
Figura 8.4 – Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da temperatura, com as curvas de destilação do gasóleo e da gasolina. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.61	
Figura 8.5 – Composição volumétrica relativa em Compostos Aromáticos, <i>n</i> -Alcanos e <i>n</i> -Alcenos, na fase líquida resultante do estudo do efeito da temperatura. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.....	62

Figura 8.6 – Percentagem volumétrica relativa de <i>n</i> -Alcanos, obtida para o estudo do efeito de temperatura.	63
Figura 8.7 – Efeito do tempo de reação nos rendimentos mássicos dos produtos líquidos e gasosos. Temperatura = 400°C; Pressão = 6 bar.	64
Figura 8.8 – Percentagens de 1ª fração destilada, 2ª fração destilada e resíduo, obtidas para os ensaios efetuados a 0 min, 15 min, 30 min e 60 min. Temperatura = 400°C; Pressão = 6 bar.	65
Figura 8.9 – Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito do tempo de reação, com as curvas de destilação do gasóleo e da gasolina. Temperatura = 400°C; Pressão = 6 bar.	66
Figura 8.10 – Composição volumétrica relativa em Compostos Aromáticos, <i>n</i> -Alcanos e <i>n</i> -Alcenos, na fase líquida resultante do estudo do efeito do tempo de reação. Temperatura = 400°C; Pressão = 6 bar.	67
Figura 8.11 – Percentagem volumétrica relativa das espécies de <i>n</i> -alcanos, obtidas no estudo do efeito do tempo de reação.	68
Figura 8.12 – Evolução da temperatura e pressão, durante a fase de aquecimento [0 ; 22[min, tempo de reação [22 ; 52[min e arrefecimento [52 ; 57] min, no ensaio 400_30_6P.	70
Figura 8.13 – Efeito da alteração da atmosfera reacional nos rendimentos mássicos dos produtos líquidos e gasosos. Temperatura = 400°C, 420°C e 450°C; TR = 30 min; Pressão = 6 bar.	71
Figura 8.14 – Percentagens de 1ª fração destilada, 2ª fração destilada e resíduo, obtidas para os ensaios efetuados a 400°C, 420°C e 450°C, no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.	72
Figura 8.15 – Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, com as curvas de destilação do gasóleo e da gasolina. Temperatura = 400°C, 420°C, 450°C; TR = 30 min; Pressão = 6 bar.	73
Figura 8.16 – Composição volumétrica relativa em Compostos Aromáticos, <i>n</i> -Alcanos e <i>n</i> -Alcenos, na fase líquida resultante do estudo do efeito do tempo de reação. Temperatura = 400°C, 420°C, 450°C; TR=30 min; Pressão = 6 bar.	74
Figura 8.17 – Percentagem volumétrica relativa das espécies de <i>n</i> -alcanos, obtidas no estudo do efeito da atmosfera reacional.	74
Figura A.I – Autoclave utilizada nos ensaios realizados na presente dissertação, construído em <i>Hastelloy C-276</i> pela <i>Parr Instruments</i>	86
Figura A.II – Forno utilizado no aquecimento da autoclave e respetivo controlador digital.	86
Figura A.III – Controlador digital (<i>Parr 4842</i>) utilizado nos ensaios realizados na presente dissertação.	87
Figura B.I – Percentagem volumétrica relativa à gama de <i>n</i> -alcenos, obtida para o estudo do efeito da temperatura.	88
Figura B.II – Percentagem volumétrica relativa de compostos aromáticos, obtida para o estudo do efeito da temperatura.	88
Figura B.III – Percentagem volumétrica relativa à gama de <i>n</i> -alcenos, obtida para o estudo do efeito do tempo de reação.	89
Figura B.IV – Percentagem volumétrica relativa de compostos aromáticos, obtida para o estudo do efeito do tempo de reação.	89
Figura B.V – Percentagem volumétrica relativa à gama de <i>n</i> -alcenos, obtida para o estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional.	90
Figura B.VI – Percentagem volumétrica relativa a compostos aromáticos, obtida para o estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional.	90

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Requisitos Máximos e Mínimos para o gasóleo segundo a EN 590, e do Biodiesel segundo a EN 14214. Fontes: (EN 590, 2009), (Lôbo, Serpa da Cruz, & Ferreira, 2009)	26
Tabela 2.2 – Propriedades típicas do HVO, EN 590:2004 (gasóleo) e FAME (obtido a partir de óleo de colza). Fonte: (Aatola, Larmi, & Sarjoavaara, 2008)	29
Tabela 2.3 – Principais processos industriais para produção combustíveis renováveis, respetivas empresas e matérias-primas a que lhes dão origem. Fonte: (Sotelo-Boyas, Trejo-Zarraga, & Hernandez-Loyo, 2012).....	30
Tabela 2.4 – Biocombustíveis de 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a geração, matérias-primas a que lhes dão origem. Fonte: (Poonam & Anoop, 2010; Luque, et al., 2008).....	31
Tabela 2.5 – Quadro resumo dos principais estudos sobre as emissões de GEE, provenientes do consumo de biocombustíveis, em relação às emissões de GEE verificadas pelo consumo de petróleo.	32
Tabela 3.1 – Exemplo de ácidos gordos presentes nos óleos, e respetivos números de átomos de carbono (a) e número de ligações duplas (b), fórmula e estrutura molecular. Fonte: (Monteiro, 2009).....	35
Tabela 3.2 – Composição em ácidos gordos de alguns óleos vegetais e gorduras, em que (a) número de átomos de carbono e (b) número de ligações duplas. Fonte: (Feddern, et al., 2011).....	36
Tabela 3.3 – Classificação dos resíduos de origem animal e respetivas medidas de tratamento, segundo a EN 1774/2002. Fonte: (EN 1774/2002)	37
Tabela 4.1 – Efeito da pressão na hidroconversão de óleo de colza. Fonte: (Mikulec, Cvengros, Jorikova, Banic, & Kleinova, 2010)	42
Tabela 4.2 – Quadro resumo de estudos sobre hidrogenação em OAU, GA e OV, condições experimentais, principais produtos obtidos e respetivos rendimentos.....	44
Tabela 5.1 – Características reacionais das tecnologias de pirólise. Fonte: (Bridgwater, 2003)	46
Tabela 7.1 – Composição da matéria-prima (óleo de peixe) em ácidos gordos, %(m/m).....	50
Tabela 7.2 – Caracterização da matéria-prima (óleo de peixe), utilizada nos ensaios do presente estudo.	50
Tabela 8.1 – Valores de temperatura média, e pressão média da autoclave no decorrer do ensaio, e velocidade de aquecimento da autoclave até à temperatura desejada para cada ensaio ser atingida.	56
Tabela 8.2 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios.....	57

Simbologia e Notações

AEO 2015	<i>Annual Energy Outlook de 2015</i>
B100	100% Biodiesel
C ₅	Pentano
C ₆	Hexano
C ₇	Heptano
C ₈	Octano
C ₉	Nonano
C ₁₀	Decano
C ₁₁	Undecano
C ₁₂	Dodecano
C ₁₃	Tridecano
C ₁₄	Tetradecano
C ₁₅	Pentadecano
C ₁₆	Hexadecano
C ₁₇	Heptadecano
C ₁₈	Octadecano
C ₁₉	Nonadecano
C ₂₀	Eicosano
C ₂₁	Heneicosano
C ₂₂	Docosano
C ₂₃	Tricosano
C ₂₄	Tetracosano
C ₃ H ₈	Propano
C _n H _m	Hidrocarbonetos
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
ENI	<i>Istituto Eni Donegani</i>
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura)
GA	Gordura de Origem Animal

GEE	Gases de Efeito de Estufa
H ₂	Hidrogénio
H ₂ O	Água
HFC	Hidrofluorcarbonetos
HGD	<i>Honeywell Green Diesel</i>
HVO	<i>Hydrotreated Vegetable Oil</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i> (Agência Internacional da Energia)
LHSV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i>
MP	Matéria-prima
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de Petróleo
N ₂	Azoto
NO _x	Óxidos de Azoto
O ₂	Oxigénio
OAU	Óleo Alimentar Usado
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OPEC	<i>Organization of the Petroleum Exporting Countries</i> (Organização de Países Exportadores de Petróleo)
OV	Óleo Vegetal
PFC	Perfluorcarbonetos
SF ₆	Hexafluoreto de enxofre
TR	Tempo de reação
UE	União Europeia
UOP	<i>Universal Oil Company</i>
WOO	<i>World Oil Outlook</i>

Capítulo 1 – Introdução

Após a Revolução Industrial, tornou-se claro o impacto da atividade humana sobre o meio ambiente, acompanhada do desenvolvimento económico. O crescimento populacional implicou o aumento do consumo de energia, o que aliado à necessidade de autossuficiência energética na área da produção, bem como a constante procura de diferentes fontes de energia alternativas, preenchem as agendas político-económicas das sociedades modernas.

Presentemente, vivemos numa época dominada pelos combustíveis fósseis, que devido à diminuição gradual das suas reservas, têm vindo a ser substituídos por soluções de produção energética alternativas. Cada vez mais o uso excessivo destes combustíveis tem conduzido a agravantes, tanto para a saúde humana, como para o ambiente – através da intensificação do efeito de estufa, causado pela queima destes. Desta forma, as alterações climáticas que se preveem para o próximo século, terão consequências profundas em diversos níveis da sociedade. Para além do referido, é de salientar que os combustíveis fósseis são um recurso não renovável, pelo menos a uma escala temporal capaz de sustentar o consumo, e não se encontram distribuídos de forma uniforme pelo planeta – tornando alguns países dependentes de outros para terem acesso à energia.

Assim, na última década tem-se tornado imperativo o desenvolvimento de fontes energéticas alternativas, mais sustentáveis e economicamente viáveis. Dada a dependência de derivados de petróleo, que se verifica maioritariamente no sector dos transportes, bem como numa tentativa de diminuição das emissões de poluentes para a atmosfera, uma pequena percentagem de combustíveis produzidos através de fontes renováveis e de origem biológica têm sido incorporadas nos combustíveis tradicionais. Porém, tanto a utilização de biocombustíveis como a sua comercialização continuam envoltas em debates. Uma das razões prende-se com o facto de os motores convencionais não estarem totalmente adaptados às características físico-químicas dos biocombustíveis, impedindo, assim uma total e isolada utilização destes. A utilização de terras agrícolas para produções energéticas (biocombustíveis de 1ª geração), levanta inúmeras preocupações, tanto de ordem humana – competição com culturas para alimentação, bem como subida de preços face ao aumento do interesse pelos biocombustíveis – como de ordem ambiental – a utilização intensiva dos solos promove uma maior libertação de gases de efeito de estufa (GEE), quando comparado com um terreno em pousio, supondo ainda um uso em maior escala de pesticidas e outros químicos (produzidos a partir de combustíveis fósseis).

A hidrogenação de resíduos com um elevado teor de ácidos gordos (óleos de origem animal, por exemplo) é um dos processos possíveis para a produção de biocombustíveis. A presente dissertação pretende focar-se no processo de hidrogenação de óleo de peixe para produção de um combustível alternativo, cujas propriedades físico-químicas se assemelhem aos combustíveis convencionais, possibilitando a sua incorporação nos motores convencionais.

1.1 Enquadramento Histórico

Desde os primórdios da história, das primeiras formas de agricultura à ascensão dos grandes Impérios, que o ser humano deixa, direta ou indiretamente, a sua pegada na natureza. No entanto, nos últimos três séculos esse impacto tem crescido exponencialmente.

Tomando como ponto de referência a Revolução Industrial – tendo esta associada a queima de combustíveis fósseis, a desflorestação, alteração no uso dos solos, e outras atividades industriais – a concentração de gases de efeito de estufa tem vindo a aumentar consideravelmente.

George Perkins Marsh, em 1864, demonstrou as suas preocupações com o impacto humano no planeta compilando no seu livro *Man and Nature, or Physical Geography as Modified by Human Action* alguns impactos e alterações antropogénicas verificadas no ambiente, como a eliminação de zonas pantanosas, exploração dos recursos hídricos, uso dos solos, expansão de alguns desertos e transferência de animais e plantas de diversos pontos do planeta para outros. Alertou assim para as causas e consequências da

ação humana no ambiente e considerou que poderiam ser tomadas medidas que evitassem ou minimizassem tais efeitos. (Santos, 2012)

Não tendo estas alterações sido consideradas relevantes na época, é nos dias presentes, onde a consciência social e ambiental está cada vez mais enraizada nos valores da sociedade, que a maioria dos governos toma como ponto assente a implementação de legislação, sensibilização e políticas energéticas, tendo como fim a remediação de erros passados.

1.1.1 Consumo de Energia

A obtenção de energia desempenha, desde as sociedades primitivas, um papel fulcral para o bem-estar do ser humano, e para o desenvolvimento económico. Já desde a Pré-História, que o Homem procura fontes de energia que lhe confirmam algum conforto no seu dia-a-dia, proporcionando alguma facilidade na execução de determinadas tarefas. Nas primeiras sociedades, a lenha era utilizada como combustível para obtenção de calor e para cozinhar alimentos, e a energia muscular dos animais servia para o transporte e preparação dos solos. Com o desenvolvimento das cidades, também o consumo da lenha aumentou, havendo desta forma uma sobreexploração da madeira – o que levou à escassez da mesma em algumas cidades da Europa medieval.

Entre os séculos XV a XVII dá-se a expansão marítima, com auxílio da energia dos ventos, que movia as caravelas. Esta inovação possibilitou a ocupação da América pelos Europeus, e ainda um maior intercâmbio de mercadorias e pessoas entre os continentes.

O trabalho do Homem foi-se tornando cada vez mais eficiente, graças aos diversos progressos técnicos que se iam verificando – utilizando novas fontes energéticas.

Em meados do século XVIII, dá-se o início da Revolução Industrial, e logo se verificam alterações na sociedade, bem como na sua estrutura, com a evolução da tecnologia e da ciência moderna em variadas áreas como a indústria, a agricultura, medicina, energia, transportes, entre outras. Durante esta época surgiu a máquina a vapor – uma das maiores invenções do Homem – que deu início ao uso dos combustíveis fósseis. Esta máquina possibilitou a alteração da estrutura política, social e económica e concedeu ao Homem, a possibilidade de controlar o seu ambiente. Assim, verificou-se um maior uso do carvão, em finais do século XIX, do petróleo e posteriormente de gás natural, no início do século XX.

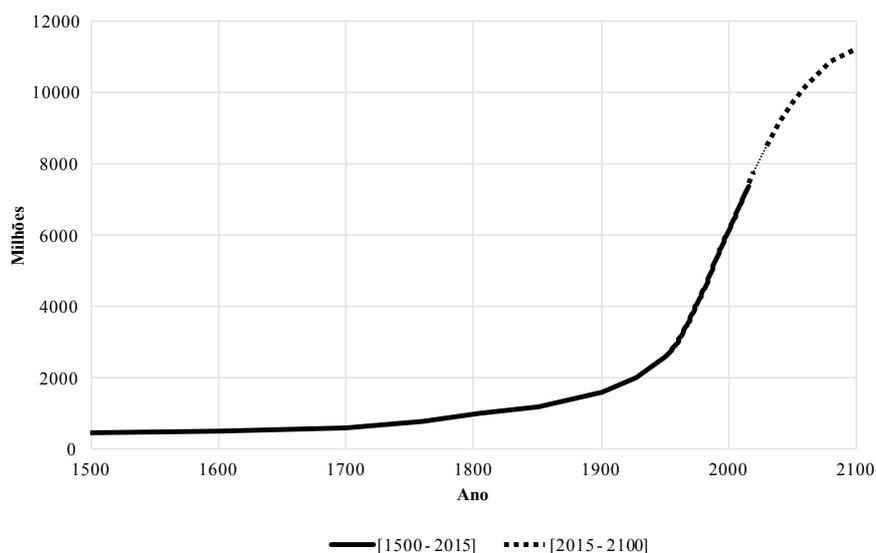


Figura 1.1– Evolução da população mundial por ano, em milhões, entre os anos 1500 a 2015 e projeções até 2100. Fonte: (Worldometers)

Como demonstrado na Figura 1.1 é esperado que a população mundial, em 2050, passe dos atuais 7 mil milhões para cerca de 9 mil milhões, sendo que existem projeções que indicam, que em 2100 a população atingirá 11 mil milhões (Worldometers).

É de salientar que o crescimento populacional tem implicações importantes no desenvolvimento do potencial económico. De acordo com o relatório *World Oil Outlook* (WOO) de 2015^a, da *Organization of the Petroleum Exporting Countries*^b (OPEC), o maior crescimento populacional será verificado nos países em vias de desenvolvimento. Prevê-se que a China e a Índia, até 2040, tenham um crescimento populacional e económico bastante elevado (OPEC, 2015). Este crescimento trará consequências tanto ao nível do consumo de energia, como ao nível das emissões de GEE.

Segundo dados constantes no relatório *Key World Energy Statistic* de 2015, publicado pela *International Energy Agency* (IEA), o consumo de energia primária total a nível mundial, de 1973 para 2013, aumentou cerca de 45% (IEA, 2015).

Não obstante, o consumo de energia não é homogêneo, isto é, nos países pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) – Áustria, Bélgica, Dinamarca, França, Portugal, Reino Unido, EUA, Espanha, Japão, entre outros – o consumo é bastante mais significativo do que nos países em vias de desenvolvimento. Todavia, conforme é apresentado na Figura 1.2, e tendo em conta o crescimento populacional e económico que se prevê para os países em vias de desenvolvimento até 2040, esta diferença de consumo energético entre os países em vias de desenvolvimento e os países pertencentes à OCDE passará de cerca cinco vezes inferior a cerca de três vezes inferior (OPEC, 2015).

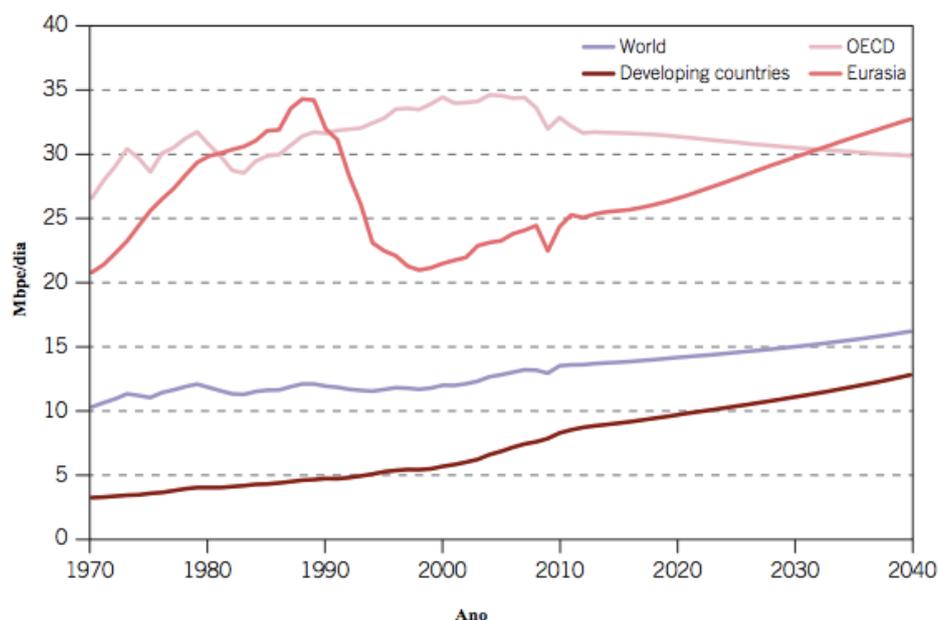


Figura 1.2 – Consumo de energia, *per capita*, em milhões de barris de petróleo equivalentes, por dia (Mbpe/dia), nos anos 1970 a 2040. Comparação feita para Mundo, Países em Vias de Desenvolvimento, OCDE e Eurásia. Fonte: (OPEC, 2015)

De acordo com o relatório *Annual Energy Outlook* de 2015 (AEO 2015), realizado pela *U.S. Energy Information Administration* (EIA), o consumo total de energia primária apresenta um crescimento de

^a Considerando um Cenário de Referência, que apenas tem em conta políticas e medidas implementadas à data de recolha de dados para o relatório.

^b A Organização é composta por 12 países membros: Argélia, Angola, Equador, Iraque, Irão, Kuwait, Líbia, Nigéria, Catar, Arábia Saudita, Venezuela, Emirados Árabes Unidos.

cerca de 8,9% – 97,1 quadrilhões de btu^c em 2013, para 105,7 quadrilhões de btu em 2040 (Figura 1.3). A maior parte do crescimento verifica-se no gás natural e na energia renovável. O consumo dos produtos petrolíferos apresenta um decréscimo de 3% em 2040, comparativamente ao ano 2013.

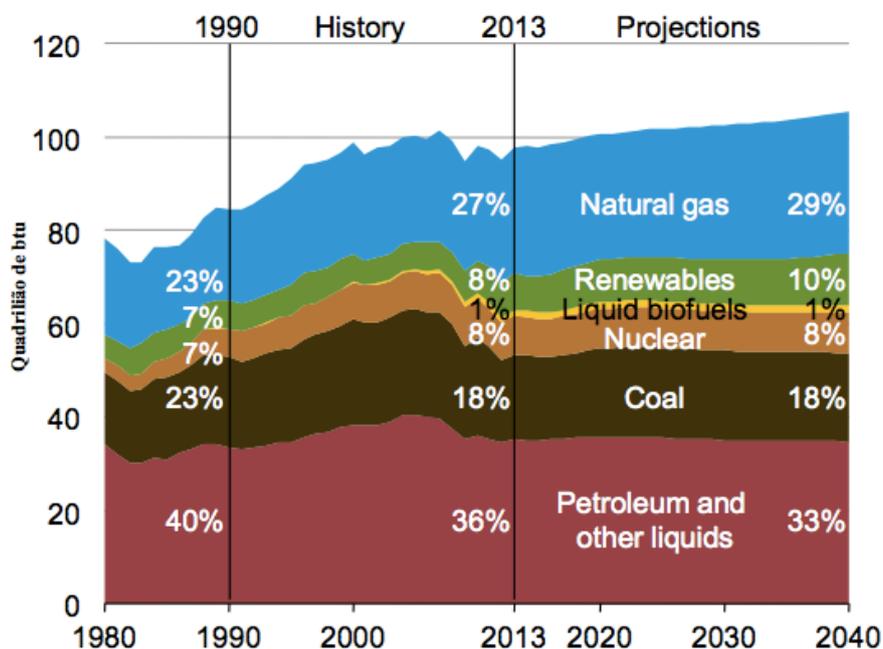


Figura 1.3 – Contribuição das várias fontes de energia primária, em quadrilhões de btu e em percentagem (%), desde o ano de 1980 a 2013, e projeções até 2040. Fonte: (EIA, 2015)

1.1.2 Dependência dos combustíveis fósseis – Petróleo

A estrutura do consumo, na qual o petróleo e os demais combustíveis fósseis têm um peso significativo, reflete-se na matriz energética de consumo mundial de energia primária. O petróleo, apesar das várias crises petrolíferas que se têm verificado, continua a ser um elemento essencial em qualquer economia.

As reservas de petróleo continuam a ser abundantes em determinadas zonas do globo – Médio Oriente, América do Sul e Central, América do Norte, Europa e Eurásia, África, Ásia do Pacífico – como é mencionado no Relatório *BP Statistical Review of World Energy* (BP, 2015), publicado em Junho de 2015. Entre 1994 e 2014, as reservas constantes na América do Sul e Central, sofreram um aumento em cerca em 12,1 pontos percentuais (Figura 1.4).

No entanto, a maior parte das reservas mundiais de petróleo – cerca de 70% – encontram-se situadas nos países membros da OPEC. Desta forma, e tendo em conta o enquadramento geopolítico em que estas reservas se encontram, e a ausência de medidas específicas para um maior controlo à recorrência do sector petrolífero, em especial nos transportes, levam a que no futuro a dependência do petróleo tenda a crescer, pelo que a busca de alternativas energéticas, como é o caso dos biocombustíveis, se torna indispensável.

^c A escala “quadrilhão” corresponde ao equivalente numérico 10^{15} ; “btu” é o acrónimo de *British thermal unit* (unidade térmica britânica) que equivale a 1 055 joules. Assim, 1 quadrilhão de btu corresponde a $1,055 \times 10^{18}$ joules.

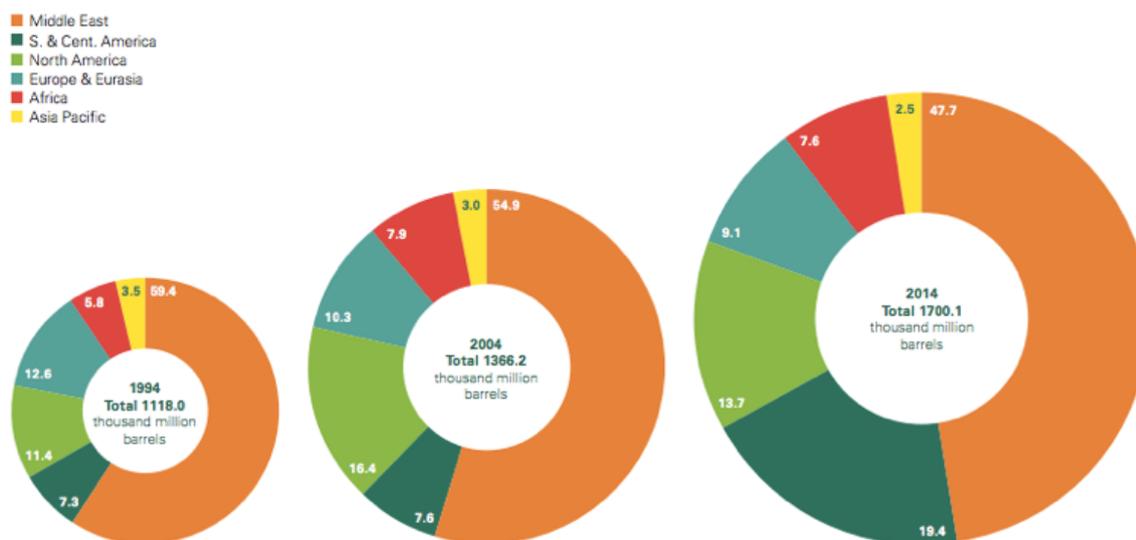


Figura 1.4 – Evolução da distribuição das reservas de petróleo reais nos anos 1994, 2004 e 2014, em percentagem para as regiões do Médio Oriente, América do Sul e Central, América do Norte, Europa e Eurásia, África, Ásia do Pacífico. Fonte: (BP, 2015)

Entre 1990 e 2013, verificou-se um aumento médio do consumo mundial de petróleo, em cerca de 1,8% por ano. De 2013 a 2030 prevê-se um crescimento do consumo mundial em 294 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), o que representa um aumento médio de cerca de 0,5% por ano (Figura 1.5). O aumento do consumo de petróleo a nível mundial deve-se, em grande parte, à China e à Índia.

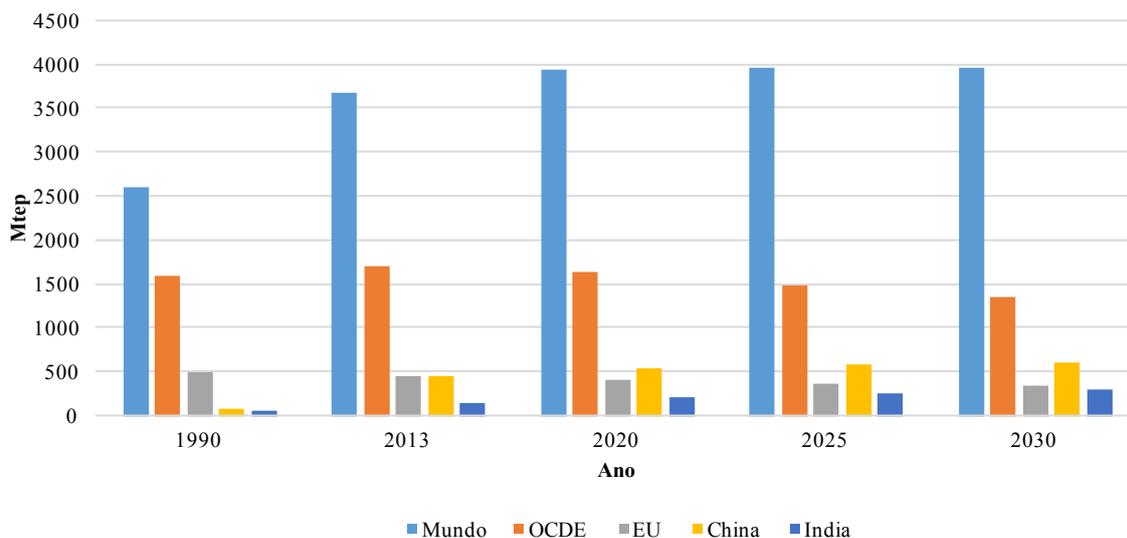


Figura 1.5 – Consumo de petróleo, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), nos anos 1990 e 2013, e projeções para os anos 2020, 2025 e 2030. OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico. Fonte: (IEA, 2015)

O sector que apresenta um maior consumo de petróleo a nível mundial – considerando o petróleo como única fonte de energia – segundo dados recolhidos da *International Energy Agency* (IEA), no ano de 2013 – é o sector dos transportes, representando $\frac{3}{4}$ do consumo total (Figura 1.6). No Relatório *BP Statistical Review of World Energy* é mencionado que está previsto um aumento até aos 88% do consumo de petróleo no sector dos transportes, até 2035 (BP, 2015). Na UE, cerca de 19% das emissões de GEE são originadas por este sector (DGEG, 2013).

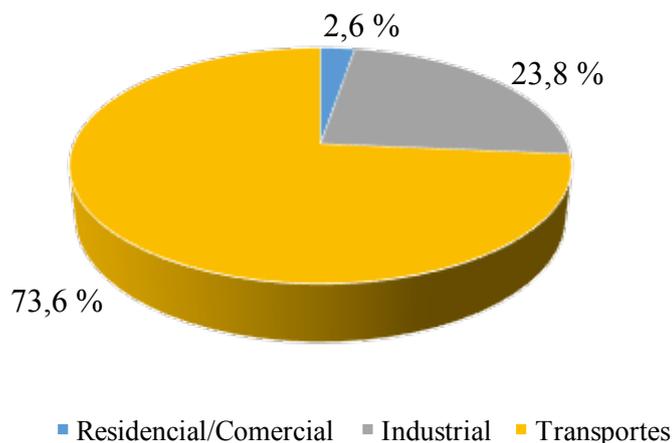


Figura 1.6 – Consumo de Petróleo por sector, em percentagem (%), no ano de 2013. Fonte: (EIA, 2015)

O crescimento do consumo mundial de petróleo, é na sua maioria, impulsionado tanto pelo sector dos transportes como pelo sector da indústria. O aumento da eficiência energética dos veículos originou um aumento rápido na apropriação dos mesmos, nas economias emergentes. Por outro lado, o crescimento industrial no uso de petróleo é ajudado pela margem, relativamente limitada, para ganhos de eficiência e trocas de combustível. Além disso, mais de 40% do petróleo utilizado na indústria, não sofre queima e por conseguinte, torna-se menos afetado por políticas climáticas (BP, 2016).

1.1.3 Poluição atmosférica – GEE

A atmosfera terrestre é maioritariamente constituída por azoto (N_2), oxigénio (O_2), dióxido de carbono (CO_2) e gases nobres – 78%, 21%, 1% e 0,03%, respetivamente. Tanto o azoto como o oxigénio são incapazes de absorver radiação infravermelha, já os componentes em menor concentração são capazes de absorver promovendo, por conseguinte, o aquecimento da atmosfera. Estes gases são deste modo denominados por gases de efeito de estufa (GEE). As atividades humanas têm emitido, para além dos já existentes, outros GEE, como dióxido de carbono, metano, óxido nitroso e gases fluorados.

O uso de combustíveis fósseis é a principal fonte de dióxido de carbono. No entanto, as emissões deste componente são também afetadas pelo uso antrópico dos terrenos, nomeadamente desflorestação, agricultura e degradação dos solos. Não obstante, esta situação pode ser em parte revertida, através da recorrência ao reflorestamento, por exemplo.

As emissões de metano são agravadas por atividades agrícolas, gestão de resíduos, uso de energia e queima de biomassa. No caso das emissões de óxido nitroso, as principais agravantes são a atividade agrícola, o uso de fertilizantes e a queima de biomassa.

Os gases fluorados – hidrofluorcarbonetos (HFC), perfluorcarbonetos (PFC) e hexafluoreto de enxofre (SF_6) – são provenientes, na sua maioria, de processos industriais, refrigeração e de produtos de consumo.

Desta forma, o consumo excessivo de petróleo é um dos fatores principais para o aumento da poluição atmosférica, que para além de apresentar consequências no meio ambiente, apresenta também consequências profundas e transversais no ser humano.

Na Figura 1.7, estão representadas as emissões globais de GEE, no ano 2014. Verifica-se assim, que devido à dependência dos combustíveis fósseis, as emissões de dióxido de carbono são as que representam a maior percentagem, atingindo os 65%. A OCDE prevê que esta percentagem tão elevada

pode representar um aumento de 3 a 6°C da temperatura média global até 2100, excedendo assim os 2°C de limite previstos por instituições intergovernamentais.

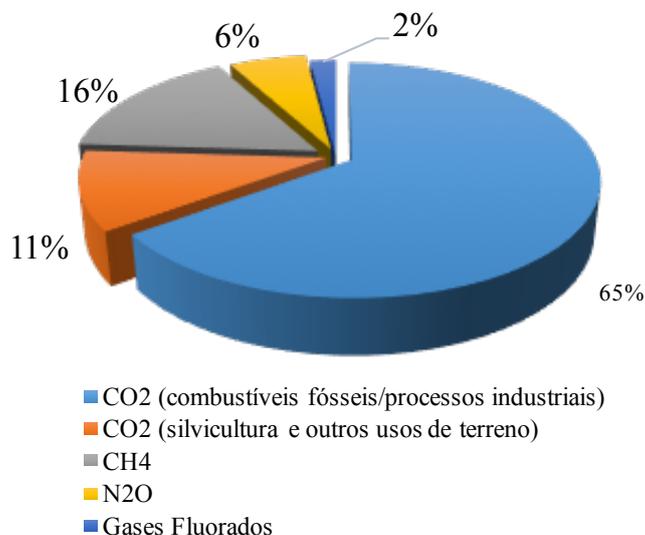


Figura 1.7 – Emissões de Gases de Efeitos de Estufa, a nível mundial, em percentagem (%), no ano 2014. Fonte: (IPCC, 2014)

O sector económico dos transportes tem uma representação de 14 pontos percentuais (Figura 1.8), valor este que tenderá a diminuir, devido à imposição de políticas ambientais que visam a redução do uso dos combustíveis fósseis. O sector de Electricidade e Produção de calor tem uma representação de 25% de emissões de GEE. Este sector ocupa o lugar de maior emissor, devido a razões anteriormente mencionadas – queima de carvão, gás natural e petróleo, que representa a maior fonte de emissões globais de GEE.

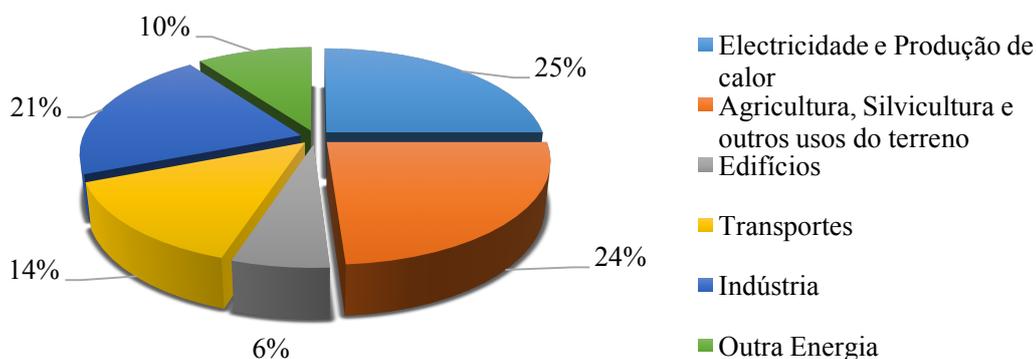


Figura 1.8 – Contribuição de cada sector económico nas emissões de GEE, em percentagem (baseado nas emissões globais de 2010). Fonte: (IPCC, 2014)

Os países com maiores valores de emissões de CO₂ – com proveniência da queima de combustíveis fósseis e de alguns processos industriais – são países com um elevado número de habitantes, que apresentam economias emergentes. Desses países podem destacar-se como emissores de topo, a China, Estados Unidos, Índia, Rússia, Japão, Canadá e ainda a União Europeia (Figura 1.9). Os dados da Figura 1.9 incluem a queima de combustíveis fósseis, a fabricação de cimento e queima de gás, e não abrangem estimativas para emissões relacionadas com mudanças no uso da terra. Em regiões como os Estados Unidos e a Europa, as mudanças efetuadas no uso da terra, associadas a atividades humanas,

proporcionam um efeito de absorção de emissões de CO₂ o que acaba por compensar, parcialmente, as emissões derivadas da desflorestação noutras regiões.

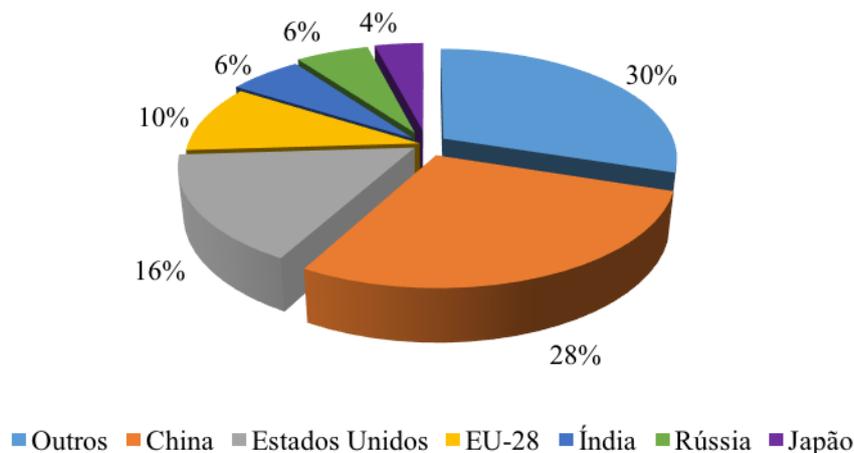


Figura 1.9 – Emissões Globais de CO₂ proveniente da queima de combustíveis fósseis e processos industriais, no ano de 2011, em percentagem (%). Fonte: (Marland, Boden, & Andres, 2015)

Ao longo dos tempos as emissões de CO₂, provenientes da queima do petróleo, têm vindo a aumentar mundialmente, no entanto, entre 1990 e 2010 ocorreu uma quebra das emissões na Europa, devido à aplicação de estratégias e medidas de redução das emissões de CO₂ (EIA, 2015).

1.1.4 Políticas e Estratégias adotadas na UE

A União Europeia (UE) é atualmente o maior importador de energia em todo o mundo, importando cerca de 53% da energia total que consome, a um custo anual aproximado a 400 mil milhões de euros (Comissão Europeia, 2013). Desta forma, nos últimos anos, a UE tem vindo a desenvolver políticas e estratégias energéticas, com o objetivo de atingir a segurança do aprovisionamento energético, a sustentabilidade e a competitividade do sector energético.

A Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, promove o uso de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis, em substituição do gasóleo ou da gasolina para efeitos de transporte, em cada Estado-Membro. Nesta Diretiva é descrito que os Estados-Membros deviam assegurar uma incorporação mínima de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis, sendo que para o efeito estabeleceram (Directiva 2003/30/CE) as seguintes metas:

- Substituição de 2%, em teor energético, de toda a gasolina e de todo o gasóleo consumidos no sector dos transportes até 2005;
- Substituição de 5,75%, em teor energético, de toda a gasolina e de todo o gasóleo consumidos no sector dos transportes até 2010;

Em 2005, de modo a que as metas estabelecidas na Diretiva 2003/30/CE fossem atingidas, adotou-se o “Plano de Ação para a Biomassa”, que estabelece para 2020 um crescimento significativo na produção de energia, nomeadamente elétrica, através do aproveitamento da biomassa.

Em 2007 eram esperados progressos significativos, relativos aos 5,75% de biocombustíveis propostos para 2010, no entanto, não foi o que se verificou. Desta forma, surgiu a Diretiva 2009/28/CE, que revogou a Diretiva 2003/30/CE. Foi então alterada a percentagem mínima de incorporação de energia proveniente de fontes renováveis – biocombustíveis, eletricidade renovável, hidrogénio – nos transportes, para 10% até 2020, em cada Estado-Membro. Esta Diretiva estabelece também critérios de produção de biocombustíveis sustentáveis (Directiva 2009/28/CE).

1.2 Descrição do Projeto

Com a concretização deste projeto pretende-se testar a capacidade de uma matéria-prima (MP), óleo de peixe, para fins energéticos, de modo a solucionar algumas das problemáticas mencionadas durante o Capítulo 1.

No Capítulo 2 são expostos alguns dos biocombustíveis atualmente comercializados, bem como as matérias-primas a que lhes dão origem. São ainda abordadas algumas das problemáticas que advêm do seu uso. Neste capítulo é também apresentada a investigação realizada até ao momento acerca da génese dos *Hydrotreated Vegetable Oil* (HVO), e as empresas que já o comercializam.

Durante o Capítulo 3 é retratada a matéria-prima utilizada neste estudo, a composição dos óleos e gorduras e por fim os óleos e gorduras de origem animal, presentes na Indústria Pesqueira.

No Capítulo 4 é feita uma revisão bibliográfica do estudo da hidrogenação, as reações que se dão durante o processo, rendimentos dos produtos, condições ideais para a conversão da MP no produto pretendido. No Capítulo 5 é abordado o processo de pirólise.

No Capítulo 6 é mencionada a motivação que levou a realização deste projeto.

O procedimento experimental bem como, os elementos caracterizantes da matéria-prima, são apresentados no Capítulo 7.

Durante o Capítulo 8 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Nomeadamente o rendimento dos produtos, curvas de destilação e caracterização da fração líquida.

No Capítulo 9 são tomadas conclusões e no Capítulo 10 são expostas críticas ao trabalho realizado, e enunciados possíveis trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Biocombustíveis

Nos dias que correm, existem cada vez mais alternativas em estudo, incluindo uma gama de fontes livres de carbono e renováveis – energia fotovoltaica, eólica, nuclear e ainda hidrogénio – de modo a que se torne possível a substituição dos combustíveis fósseis – gás natural, petróleo e carvão – no sector de geração de electricidade. No entanto, ainda não foi encontrado um combustível alternativo capaz de satisfazer as necessidades do sector dos transportes. Os veículos elétricos ou híbridos, as *fuel cells*, bem como os veículos movidos a gás natural ainda têm um longo caminho a percorrer até que sejam os veículos dominantes no sector dos transportes. É necessária uma alternativa a curto e a médio prazo.

Um biocombustível, de acordo com a Diretiva 2009/28/CE, consiste num combustível, que pode estar no estado líquido ou gasoso, e que é gerado a partir da biomassa. Podem advir de resíduos, produtos e detritos – agricultura, exploração florestal, pesca e aquacultura, e frações biodegradáveis de resíduos industriais e urbanos (Directiva 2009/28/CE).

Ao contrário do que se possa pensar, os biocombustíveis não são uma descoberta recente. Desde o século XIX que a transesterificação^d de óleos vegetais e animais tem sido usada. Atualmente este processo continua a ser o mais utilizado.

Inicialmente eram utilizadas, convencionalmente, matérias-primas como o amendoim, cânhamo, óleo de milho e sebo de animais. Com o decorrer dos tempos, estas matérias-primas têm vindo a ser parcialmente substituídas por colza, soja, resíduos florestais e árvores, cana-de-açúcar, entre outros. Desde os primeiros dias da Indústria Automóvel, que os biocombustíveis são utilizados. O inventor alemão do motor de combustão interna, *Nikolaus August Otto*, concebeu a sua invenção para funcionar a etanol. Em 1898, *Rudolph Diesel* utilizou óleo de amendoim no seu motor de compressão, também conhecido por motor *Diesel*, na sua primeira exibição em Paris. (Luque, et al., 2008)

Os óleos vegetais deixaram de ser utilizados em 1920, ano este em que se procedeu à adaptação dos motores a *Diesel*, de modo a que fosse possível o uso de derivados de petróleo. Também *Henry Ford* projetou os seus carros para operarem a etanol.

No início da 2ª Guerra Mundial, a Alemanha e os seus Aliados, utilizaram combustíveis gerados a partir de biomassa, nas suas máquinas de guerra.

Na sequência das duas crises de petróleo verificadas na década de 70, os biocombustíveis voltaram a surgir como alternativa. A primeira crise ocorreu em 1973 e a segunda cinco anos mais tarde, em 1978. A OPEC, por motivos políticos e de diminuição da produção, diminuiu o fornecimento e incitou uma subida de preços. (Luque, et al., 2008)

Atualmente, os biocombustíveis considerados na Diretiva 2003/30/CE incluem uma gama de produtos muito variada, como é o exemplo do bioetanol, biodiesel, biogás, biometanol, biodimetiléter (DME), bio-ETBE (éter etil-*ter*-butílico), bio-MTBE (éter metil-*ter*-butílico), biocombustíveis sintéticos, biohidrogénio, óleos vegetais puros e ainda gorduras animais e óleos vegetais reciclados.

2.1 Produção e Consumo

A produção de bioetanol iniciou-se em 1973, durante a primeira crise petrolífera, no Brasil. Desde então essa produção tem vindo a crescer gradualmente. A maioria do bioetanol é produzido por um pequeno grupo países onde se destacam os Estados Unidos da América, Brasil, China, Canadá e Alemanha. No seu conjunto são responsáveis por uma produção mundial de 96%. O maior produtor mundial de biocombustíveis até 2005 era o Brasil, no entanto em 2006 foi superado pelos EUA. O terceiro maior

^d Processo para produção de biodiesel, que se inicia com a junção de um óleo vegetal com um álcool. Pode ser realizada em meio ácido ou em meio alcalino.

produtor, apesar de bastante distante dos dois primeiros, é a China seguido de França, Canadá, Alemanha, Tailândia e Espanha (EIA, 2015)

No Brasil, a produção de bioetanol é executada utilizando a cana-de-açúcar como matéria-prima, sendo deste modo um biocombustível mais sustentável, enquanto que nos países restantes a matéria-prima utilizada é o amido – concorrente direto da alimentação humana.

A produção de biodiesel tem tido um crescimento muito semelhante ao bioetanol, no entanto em menores quantidades, dado que o biodiesel é o substituto do gasóleo, combustível este com menor procura a nível mundial. O mesmo não acontece na União Europeia, onde o combustível com maior utilização é o gasóleo, e não a gasolina. Por conseguinte, a produção de biodiesel acontece na sua maioria na União Europeia e nos Estados Unidos da América. Atualmente, o maior produtor de biodiesel é a Alemanha que detém 20% da produção mundial, seguida dos EUA com 16%, França com 13%, Argentina e Brasil com 7% e a Indonésia com 4%. Numa base energética, o biodiesel na UE, corresponde a cerca 80% do total dos biocombustíveis no sector dos transportes. (ENMC, 2015)

Estes países produtores utilizam como matéria-prima: óleo de soja (Argentina, Brasil e EUA), óleo de colza (UE, Canadá e Rússia), e óleo de palma (Malásia e Indonésia). Nestes países também existe uma utilização significativa, como matéria-prima, de óleos alimentares usados (OAU) e de gorduras animais.

Na UE, a capacidade de produção de bioetanol quadruplicou de 2,1 biliões de litros em 2006, para 8,5 biliões de litros em 2012. (ENMC, 2015) A capacidade de produção encontra-se na sua maioria instalada em França, Bélgica, Países Baixos, Luxemburgo, Alemanha, Reino Unido, Polónia e Espanha. Desde 2012 que a capacidade de produção instalada não sobre aumentos significativos.

Para o Reino Unido e Alemanha, a IEA, prevê um crescimento da produção, devido ao aumento da disponibilidade da matéria-prima, bem como devido ao crescimento do mercado interno para o bioetanol. Em todos os outros Estados-Membros da UE, a produção deverá permanecer estagnada.

Ao analisar a produção mundial global de biocombustíveis (sem fazer distinção dos diferentes tipos), observa-se um claro destaque dos EUA (45%) e Brasil (31%). Estes valores devem-se ao peso da produção de bioetanol em ambos os países. Já a Alemanha, China, França e a Argentina, no seu conjunto, têm uma contribuição de 13% da produção mundial. (ENMC, 2015)

Na Figura 2.1 encontra-se uma representação gráfica que reflete a produção de biocombustíveis (sem distinção do tipo) no Mundo, Brasil, EUA e União Europeia, para os anos 2005, 2006, 2011 e 2012.

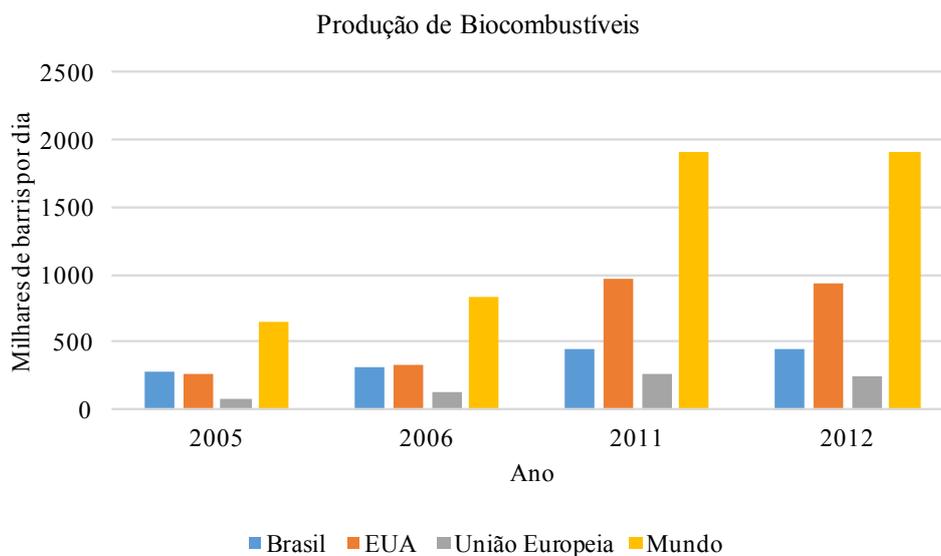


Figura 2.1 – Evolução da produção de biocombustíveis (sem distinção do tipo) no Brasil, EUA, União Europeia e no Mundo, em milhares de barris por dia, nos anos 2005, 2006, 2011 e 2012. Fonte: (EIA, 2015)

Em 2012, a produção de biocombustíveis a nível mundial foi de 1901 milhares de barris por dia, sendo que 940 milhares de barris por dia foram produzidos pelos EUA.

Portugal iniciou a sua produção em 2006, tendo atingido, em 2012 uma produção de 5,2 milhares de barris por dia, o que lhe conferiu uma contribuição de cerca de 0,3% na produção mundial de biocombustíveis.

No que se refere ao consumo mundial de biocombustíveis, a América do Norte detém o primeiro lugar de maior consumidor, seguida da América Latina, onde é de realçar o peso do Brasil (2º maior consumidor) e da UE.

A IEA prevê um aumento da procura de biocombustíveis. Prevê também que em 2030 os maiores consumidores continuem a ser os países da OCDE, os países da América do Norte (40%) e a UE (20%). (IEA, 2015)

Como resultado da implementação de políticas ambientais de combate às alterações climáticas, e em modo particular no caso da UE em que se fixou uma meta de 10% de conteúdo energético renovável no setor dos transportes até 2020, prevê-se que o consumo mundial de biocombustíveis atinja os 5% do volume total de combustível utilizado nesse setor, até 2030. (EIA, 2015)

O consumo de biodiesel, na UE, foi impulsionado em grande parte por incentivos fiscais. O consumo deste biocombustível sofreu um crescimento exponencial até 2011, ano este em que atingiu o seu pico, diminuindo nos anos seguintes, 2012 e 2013, para 3% e 5%, respetivamente. (ENMC, 2015) Em 2015 o consumo manteve-se praticamente constante, prognosticando-se que se mantenha deste modo nos anos subsequentes.

A evolução do consumo dos biocombustíveis encontra-se apresentada na Figura 2.2.

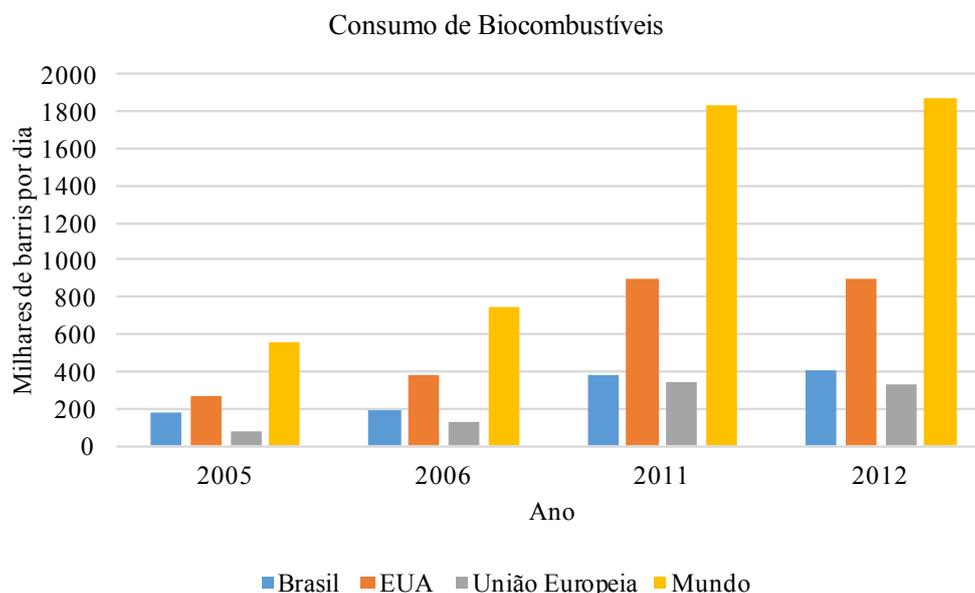


Figura 2.2 – Evolução do consumo de biocombustíveis (sem distinção do tipo), para os anos 2005, 2006, 2011, 2012, no Brasil, EUA, União Europeia, e Mundo. Fonte: (EIA, 2015)

É de realçar que em 2012, o consumo mundial de biocombustíveis rondou os 1866 milhares de barris por dia.

Países como o Brasil e os Estados Unidos da América produzem mais biocombustível do que o que consomem, no entanto continuam a ser os maiores produtores e também os maiores consumidores. A União Europeia, por sua vez, não produz biocombustível suficiente para satisfazer todas as necessidades, pelo que importa bioetanol preferencialmente do Brasil.

No caso particular de Portugal, o consumo de biocombustíveis em 2012 foi de 6,4 milhares de barris por dia, o que teve uma representação um pouco inferior a 2%, na Europa.

2.2 Composição e Propriedades de um combustível

De forma a que seja garantido o correto funcionamento dos motores convencionais e dos seus componentes (sem danificação dos mesmos), torna-se essencial o conhecimento da constituição e das propriedades dos combustíveis, para que seja exequível a modelação dos biocombustíveis, segundo certos parâmetros previamente fixados.

A maioria dos combustíveis convencionais têm na sua composição: carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N) e enxofre (S). O carbono, o hidrogénio e o enxofre são responsáveis diretos pela qualidade de um combustível, são também elementos que na presença de oxigénio, oxidam. O enxofre, embora seja um elemento combustível, a sua presença torna-se indesejada, uma vez que contribui para a formação de substâncias tóxicas – que causam danos na saúde humana – e substâncias corrosivas – que danificam partes do motor. Da mesma forma, o azoto, contribui para a formação de óxidos de azoto (NO_x), que são componentes altamente poluentes.

Por sua vez, o biodiesel, possui quantidades bastante reduzidas de enxofre, no entanto, um dos principais motivos pela qual a sua utilização isolada não é possível, são as suas propriedades de frio – a maioria dos B100 (100% Biodiesel) começam a turvar no intervalo de temperaturas 1°C a 16°C. Ao turvar a viscosidade do biodiesel aumenta. Desta forma, utilizam-se misturas de biodiesel com combustível convencional. (Montero & Stoytcheva, 2011)

De modo a conhecer o comportamento do combustível, a baixas temperaturas, devem ser determinadas cinco propriedades: ponto de turvação – com a redução da temperatura do combustível começam a formar-se pequenos cristais sólidos, sendo que é dado o nome de ponto de turvação ao instante em que se inicia essa formação de cristais; ponto de inflamação do filtro frio – temperatura à qual esses mesmos cristais se aglomeram de tal forma que, quando se faz um teste de filtro, este inflame; ponto de fluidez – temperatura à qual o combustível se torna um gel devido à elevada aglomeração de cristais; ponto de inflamação – temperatura a partir do qual, o combustível, inicia a sua libertação de gases que permitam, por aquecimento de uma fonte externa, que este se inflame; ponto de auto-ignição – temperatura mínima de uma mistura Ar/Combustível na qual a combustão é iniciada e mantida, sem que esteja presente uma fonte externa. Esta temperatura é elevada por norma, por questões de segurança. (Lôbo, Serpa da Cruz, & Ferreira, 2009)

Existem ainda outros parâmetros importantes que influenciam a utilização do biodiesel: a viscosidade, a densidade e o número de cetano. A viscosidade ou a densidade são parâmetros que definem a capacidade ou a facilidade do combustível circular no motor e seus componentes, existindo desta forma valores máximos definidos para cada um destes parâmetros.

A viscosidade mede a resistência do combustível ao escoamento, sendo que esta aumenta com o comprimento da cadeia carbónica e o grau de saturação. (Lôbo, Serpa da Cruz, & Ferreira, 2009) Um valor de viscosidade demasiado elevado conduz a um aumento dos depósitos na câmara de combustão e da energia necessária para bombear o combustível. Por conseguinte, é verificado um maior desgaste das bombas e dos elementos do injetor (causado pelo esforço mecânico acrescido). Viscosidade demasiado elevada a baixas temperaturas, causa problemas operacionais, uma vez que a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura. A viscosidade também influencia a lubricidade do combustível, dado que alguns elementos do sistema do combustível, só podem ser lubrificados pelo próprio combustível (bombas e injetores). (Montero & Stoytcheva, 2011)

No que diz respeito à densidade, valores baixos significam uma mistura Ar/Combustível mais pobre o que proporciona perda de potência. A densidade aumenta com o comprimento da cadeia de átomos de carbono e diminui com o aumento do número de insaturações. Variações na densidade causam variações da massa de combustível injetada o que, por conseguinte, origina uma mistura Ar/Combustível

incompleta. Desta forma uma injeção menos eficiente gera mais emissões de poluentes, como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (C_nH_m) ou partículas. (Lôbo, Serpa da Cruz, & Ferreira, 2009)

O número de cetanos é um indicador adimensional que caracteriza a qualidade da ignição do combustível. Quanto menor for este valor, maior será o atraso da ignição e maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara, sem sofrer queima. Isto é, se o nº de cetanos for muito baixo, mais difícil se tornará a ignição – especialmente a baixas temperaturas – o que fará com que o funcionamento do motor seja irregular, ruidoso, com ciclos sem combustão, com aquecimento mais lento, combustão incompleta e com aumento da emissão de hidrocarbonetos. No caso de um combustível com o nº de cetanos muito elevado, a ignição ocorre antes de uma mistura Ar/Combustível adequada, proporcionando assim uma combustão incompleta e o aumento da quantidade de fumo de escape. Para além disso, se o nº de cetanos for muito elevado, o combustível vai inflamar perto do injetor causando super-aquecimento, sendo que também se pode verificar o entupimento dos bicos dos injetores por partículas de combustível não queimado. O nº de cetanos usualmente varia entre 15 (muito resistente à ignição) e 100 (muito sensível à ignição). (Montero & Stoytcheva, 2011)

Um teor de humidade elevado pode tornar um combustível corrosivo, bem como provocar danos em certas peças do motor ou do sistema de injeção, desta forma está fixado um limite máximo de água que pode estar presente no combustível. (Bezergianni & Chrysikou, 2012)

A presença de ésteres de ácidos gordos polinsaturados, no caso do biodiesel, é a causa da baixa estabilidade oxidativa, isto é, o número de horas necessárias para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente é mais baixo. No entanto, a presença de elevadas quantidades de ésteres de ácidos gordos saturados está na base dos problemas de propriedades de frio. (Knothe, 2010)

A EN 590 determina os limites mínimos e máximos das propriedades mais relevantes que o gasóleo deve respeitar, na Europa. Os valores da EN 590 aplicam-se a qualquer combustível que se possa utilizar em motores a diesel. A EN 14214 delimita os valores aplicados especificamente ao biodiesel. Na Tabela 2.1 estão presentes os limites máximos e mínimos das propriedades mais relevantes, referidos na EN 590 e na EN 14214.

Tabela 2.1 – Requisitos Máximos e Mínimos para o gasóleo segundo a EN 590, e do Biodiesel segundo a EN 14214. Fontes: (EN 590, 2009), (Lôbo, Serpa da Cruz, & Ferreira, 2009)

Propriedade	Gasóleo – EN 590		Biodiesel – EN 14214	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Densidade a 15°C	820	845	860	900
Viscosidade a 40°C	2,0	4,5	3,5	5,0
Teor de enxofre [mg/kg]	-	10	-	10
Teor de FAME (<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>) [% (v/v)]	-	7,0	-	-
Ponto de Inflamação [°C]	55	-	101	-
Número de cetanos	46	-	51	-
Índice de acidez [mg KOH/g]	-	0,5	-	0,5
Teor de água [mg/kg]	-	200	-	500
Estabilidade Oxidativa, 110 °C [h]	20	-	6	-
Índice de Iodo [g I ₂ /100g]	-	-	-	120
Teor de monoglicéridos [%]	-	-	-	0,8
Teor de diglicéridos [%]	-	-	-	0,2
Teor de triglicéridos [%]	-	-	-	0,2

2.3 Biocombustíveis Líquidos

Existem diversos biocombustíveis líquidos com potencial de utilização, no entanto, os mais comuns são o biodiesel e o bioetanol, sendo o primeiro obtido a partir de óleos vegetais e/ou animais, e o segundo obtido a partir de biomassa e/ou da fração biodegradável dos resíduos. O biodiesel e o bioetanol são utilizados como substitutos dos combustíveis convencionais, gasóleo e gasolina, respetivamente.

O biodiesel é um substituto biodegradável e de queima limpa (gera menos poluentes do que a combustão do diesel convencional), cuja utilização contribui para o aumento da vida útil do motor, uma vez que apresenta melhores características lubrificantes do que o gasóleo. É importante mencionar que este combustível pode ser utilizado em motores a diesel, sem que seja necessária qualquer adaptação do mesmo.

Tipicamente, os óleos mais utilizados para a produção de biodiesel são o óleo de palma, colza, soja e girassol. O método mais utilizado para a sua produção é a transesterificação de um triglicerídeo (gordura/óleo) com um álcool – geralmente o metanol devido ao seu baixo custo –, para produzir uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, consoante o álcool utilizado, metanol ou etanol, respetivamente. Um triglicerídeo tem na sua constituição uma molécula de glicerol, como base, e três ácidos gordos de cadeia longa. É de salientar que, a natureza dos ácidos gordos pode afetar as características do biodiesel. (Zhang, et al., 2016)

Durante o processo de transesterificação, representado na Figura 2.3, o triglicerídeo reage com álcool na presença de um catalisador, por norma o hidróxido de potássio (KOH) ou o hidróxido de sódio (NaOH) – permitem uma elevada conversão, sob condições suaves em tempos de reação relativamente curtos. (De Paola, Ricca, Calabro, & Curcio, 2009) O álcool reage com os ácidos gordos, de modo a formar biodiesel e glicerol – subproduto da reação que requer tratamento para reutilização.

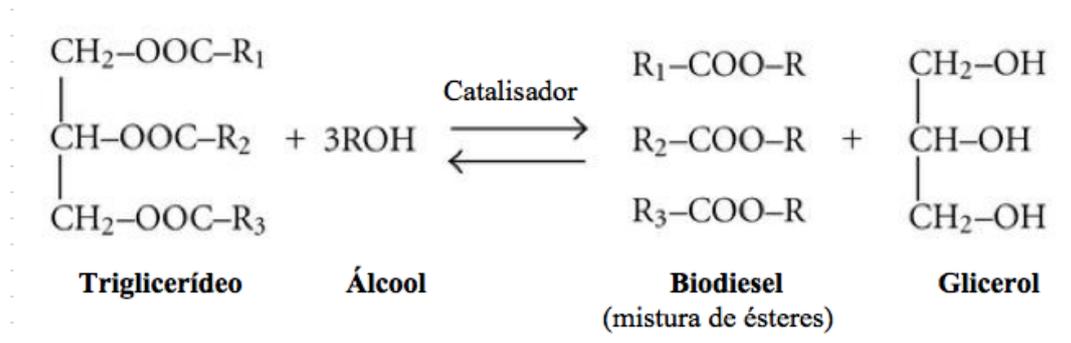


Figura 2.3 – Reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Os triglicerídeos (três moléculas de ácidos gordos e uma molécula de glicerol) reagem com um álcool, produzindo biodiesel e glicerol, como sub-produto.

A transesterificação promove a redução do teor de oxigénio e da viscosidade dos óleos vegetais/animais. Relativamente ao gasóleo, o biodiesel apresenta diversas vantagens das quais se destacam: um ponto de inflamação mais alto e menor conteúdo de enxofre e aromáticos. (Demirbas, 2008)

Por outro lado, o biodiesel apresenta alguns inconvenientes, como o ligeiro aumento nas emissões de NO_x, menor estabilidade ao ar, consumos um pouco superiores, apresenta um poder calorífico inferior ao gasóleo, e tem preços de produção mais elevados.

No que se refere ao bioetanol, este não é mais nem menos do que etanol produzido a partir de matérias-primas como a cana-de-açúcar, milho, beterraba, colza, soja, mandioca, trigo – matérias ricas em açúcar e amido. Também pode ser obtido através de resíduos agrícolas e florestais como, madeira e palha. (Demirbas, 2008)

Numa definição simplificada, o etanol, é um álcool incolor, volátil, totalmente solúvel em água e inflamável. Tem na sua composição cerca de 35% de oxigénio, o que lhe confere uma combustão limpa – da sua queima resulta apenas calor (sem resíduos carbonosos), pelo que as emissões de CO₂ são quase nulas.

O processo utilizado para a produção do bioetanol é a fermentação, cujas etapas gerais incluem o pré-tratamento do substrato, o processo de sacarização para libertar os açúcares fermentáveis dos polissacarídeos, seguindo-se a fermentação desses açúcares, e por último a destilação. O pré-tratamento foi concebido para facilitar a separação da celulose, hemicelulose e lenhina, de modo a que o complexo de moléculas de hidratos de carbono, que as constituem, possam ser divididos em açúcares simples por hidrólise de enzimas catalisadas. (Poonam & Anoop, 2010)

O bioetanol pode ser combinado e misturado com a gasolina, ou queimado na sua forma pura, no entanto, para este último é necessário efetuar algumas alterações no motor. (Poonam & Anoop, 2010) Para que não sejam necessárias alterações, a injeção de bioetanol pode apenas atingir uma percentagem máxima de 5%. Este limite na incorporação do bioetanol, deve-se em grande parte ao baixo ponto de inflamação verificado, o que promove a formação de bolhas de vapor na tubagem entre o depósito e a bomba de combustível, especialmente em dias quentes. (Petrus & Noordermeer, 2006)

O bioetanol acarreta ainda a desvantagem de absorver água com alguma facilidade, o que se traduz em problemas de armazenamento e de baixa densidade energética. (Smith, Greenwell, & Whiting, 2009)

2.3.1 Óleo tratado com hidrogénio (HVO)

Para além da transesterificação e da produção de biodiesel tradicional (FAME), os óleos vegetais, podem ser processados de forma diferente – Hidrogenação (processo que será descrito de forma mais detalhada no Capítulo 4). Neste processo, os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais/gorduras animais, numa atmosfera de hidrogénio e em condições de temperatura e pressão específicas, são convertidos, numa mistura de hidrocarbonetos parafínicos, livres de enxofre e de compostos oxigenados. (Pinto, et al., 2012)

O combustível resultante é denominado por *Hydrotreated Vegetable Oil* (HVO), e a sua composição é bastante semelhante aos combustíveis derivados de petróleo, possibilitando assim a sua utilização em motores convencionais, sem limitações legais. (Pinto, et al., 2012)

O processo de hidrogenação torna o combustível menos denso e viscoso, ficando com valores muito semelhantes aos do gasóleo.

O HVO pode ser obtido a partir de outros tipos de gorduras, para além dos óleos vegetais, tais como os óleos alimentares usados e gorduras animais, ou seja, matérias ricas em resíduos de triglicerídeos. De salientar, que a produção de HVO a partir de gorduras é mais simples, do que a produção de biodiesel. (Vrtiška & Šimáček, 2016)

Apesar de ser considerado um combustível de 1ª geração, apresenta mais vantagens do que os FAME, como por exemplo, propriedades de frio superiores, valor de aquecimento mais elevado, e um número de cetano maior – que como foi visto anteriormente, quanto maior este valor, menor será o atraso na ignição e, portanto, mais eficiente será a combustão. É de ter em especial atenção, que o subproduto da produção de HVO, o propano, tem mais utilidade do que o subproduto da produção dos FAME, o glicerol. (Pinto, et al., 2012)

Adicionalmente às vantagens mencionadas, a estabilidade oxidativa do HVO é bastante melhor do que a apresentada pelos FAME, graças à ausência de compostos insaturados. Ao nível ambiental, o processo de produção de HVO, exhibe um melhor desempenho, no que diz respeito às emissões de GEE. (Millo, Debnath, Vlachos, Ciaravino, Postrioti, & Buitoni, 2015)

Para além do referido, importa também salientar, que o HVO pode ser produzido em refinarias de petróleo existentes, sem que haja necessidade de serem adicionados produtos químicos, como por exemplo, metanol – álcool este, solicitado na produção de FAME, ou para a eliminação de subprodutos como o glicerol. (Millo, Debnath, Vlachos, Ciaravino, Postrioti, & Buitoni, 2015)

Na Tabela 2.2 é feita uma comparação entre os requisitos do HVO, com o gasóleo segundo a EN 590 e o FAME obtido a partir de óleo de colza.

O teor de poliaromáticos presentes no HVO é nulo, o que é indicativo de uma combustão limpa.

Tabela 2.2 – Propriedades típicas do HVO, EN 590:2004 (gasóleo) e FAME (obtido a partir de óleo de colza). Fonte: (Aatola, Larmi, & Sarjovaara, 2008)

Propriedades	HVO	EN 590	FAME (óleo de colza)
Densidade a 15°C [kg/m ³]	775 – 785	≈ 835	≈ 885
Viscosidade a 40°C [mm ² /s]	2,5 – 3,5	≈ 3,5	≈ 4,5
Número de cetanos	≈ 80 – 99	≈ 53	≈ 51
Gama de destilação [°C]	≈ 180 – 320	≈ 180 – 360	≈ 350 – 370
Ponto de turvação [°C]	-5 – -25	≈ -5	≈ -5
PCI [MJ/kg]	≈ 44,0	≈ 42,7	≈ 37,5
Total de aromáticos [%]	0	≈ 30	0
Poliaromáticos [%]	0	≈ 4	0
Teor de oxigénio [%]	0	0	≈ 11
Teor de enxofre [%]	< 10	< 10	< 10
Estabilidade de armazenamento	Boa	Boa	Em estudo

As propriedades do HVO estão muito dependentes do tipo de matéria-prima utilizado. Como já foi referido anteriormente, o HVO pode ser obtido a partir de MP de origem agrícola, como colza, óleo de soja, óleo de girassol, e óleo de palma. No entanto, para evitar possíveis competições entre a produção de alimento e produção de combustível, têm sido levadas a cabo algumas investigações com matérias-primas não alimentares, como óleos de algas e até mesmo gorduras de origem animal, como banha de porco e óleos e gorduras tidas como desperdício nos aviários. (Aatola, Larmi, & Sarjovaara, 2008)

Desta forma, a presente dissertação incidirá em óleos de origem animal, de modo a investigar uma possível solução para a problemática atual, tendo em atenção uma não competição alimento *versus* combustível.

2.3.1.1 Comercialização e Aplicabilidade de HVO

Como foi visto no subcapítulo anterior, o hidrotreatamento de óleos vegetais, é uma forma de produzir um combustível sintético que, quando comparado com o gasóleo, tem uma composição química muito semelhante, e propriedades físico-químicas igualmente idênticas, e que pode ser misturado, com facilidade, nas correntes das refinarias convencionais.

Assim, desde 1992 têm sido levadas a cabo investigações – por parte da empresa canadiana *Saskatchewan Research Council* – para que se tornasse possível o uso de tecnologias de refinação que convertessem óleos vegetais em combustível para motores a diesel. Desta forma, a empresa testou o óleo de Tall^e e de canola, numa instalação-piloto, e descobriu que, em condições moderadas, o produto resultante apresentava um número de cetano elevado (55-90). (Perego & Ricci, 2012)

Em 2005, a UOP (*Universal Oil Company*) em colaboração com o ENI (*Istituto Eni Donegani*, em Itália), desenvolveram um processo amplamente baseado em tecnologias de hidrotreatamento, já muito usadas nas refinarias. Em finais de 2009, a UOP iniciou a comercialização do combustível obtido a partir do processo desenvolvido (*Ecofining*), ao qual chamou *Honeywell Green Diesel* (HGD) e *Green Jet Fuel*, para o caso da aviação. (Perego & Ricci; UOP; Albrecht & Hallen, 2011)

Atualmente, uma empresa Finlandesa, a *Neste Oil*, possui quatro instalações industriais para produção de diesel renovável – NExBTL (*generation bio-to-liquid*) – a partir de uma vasta gama de óleos vegetais. Duas das instalações situam-se na Finlândia, sendo que a primeira entrou em funcionamento em 2007 e

^e Subproduto que advém da indústria de polpa de madeira.

a segunda em 2009. Em conjunto representam uma capacidade de produção de 380.000 ton/ano. A instalação industrial de Singapura, encontra-se em funcionamento desde 2010, e tem uma capacidade de produção da tecnologia NExBTL de 800.000 ton/ano. Também existe uma instalação industrial em Roterdão, cuja operação foi iniciada em 2011, que possui a mesma capacidade de Singapura. Assim sendo, a *Neste Oil* possui uma capacidade total, de produção de diesel renovável, de 2 milhões de toneladas por ano. (Neste Oil, 2010; Neste Oil, 2011)

Para além das empresas referidas, têm sido desenvolvidos outros processos exclusivamente para hidrocessamento de triglicerídeos, por parte de outras empresas como: Petrobras, BP, Conoco-Phillips, Dynamic Fuels, Haldor Topsøe, e Axens. (Perego & Ricci, 2012)

No Canadá, mais concretamente em Alberta (com temperaturas inferiores a -44°C), entre 2006 e 2009 foram testados 75 veículos, com misturas de 2% de HVO no Inverno, e misturas de 5% no Verão. Durante os testes não foram verificadas quaisquer tipos de anomalias. (Neste Oil, 2014)

Também, entre os anos 2007 e 2010, na área de Helsínquia, cerca de 300 autocarros foram testados com HVO, com temperaturas inferiores a -25°C . A maioria dos autocarros operou com uma incorporação de 30% de HVO, que percorreram na totalidade 50 milhões de quilómetros. Os restantes 11 autocarros sofreram uma incorporação de 100% de HVO, e em conjunto percorreram 1,5 milhões de quilómetros. No final, os motores foram analisados e não se verificou numa alteração nestes quando comparados com motores que operam a combustível convencional. (Neste Oil, 2014)

Na Tabela 2.3 encontram-se apresentadas as principais empresas que comercializam combustíveis recorrendo a processos de hidrotreamento de óleos vegetais e/ou gorduras animais, com os respetivos processos, matéria-prima e produto originado.

Tabela 2.3 – Principais processos industriais para produção combustíveis renováveis, respetivas empresas e matérias-primas a que lhes dão origem. Fonte: (Sotelo-Boyas, Trejo-Zarraga, & Hernandez-Loyo, 2012)

Tecnologia	Processo	Matéria-Prima	Produto
UOP/Eni (Processo Ecofinig)	Hidrotreamento e Isomerização	Triglicéridos e/ou Ácidos Gordos livres	<i>Green Diesel e Jet Fuel</i>
Haldor Topsøe	Hidrotreamento	Óleo Tall	<i>Green Diesel e Jet Fuel</i>
Neste Oil (Processo NExBTL)	Hidrotreamento	Óleo de Palma e Gordura Animal	<i>Green Diesel</i>
Tyson Foods Inc. and Syntroleum Corporation	Hidrotreamento	Gordura Animal (vaca, porco, galinha)	<i>Green Diesel e Jet Fuel</i>
Valero Energy Corporation	Hidrotreamento e Isomerização	Óleo alimentar usado e Gordura Animal	<i>Green Diesel</i>
Conoco-Phillips	Hidrotreamento	Diversos Óleos vegetais (soja, semente de uva, etc.) e Gordura Animal	<i>Green Diesel</i>
Toyota Motor Corporation, Hino Motors, Nippon Oil Corporation	Hidrotreamento	Óleos Vegetais	<i>Green Diesel</i>

2.4 Impactos Ambientais e Socioeconómicos

Como tem vindo a ser discutido, os biocombustíveis tornaram-se populares quando a nível mundial, os países começaram a ganhar consciencialização para as avultadas emissões de GEE geradas pela queima de combustíveis fósseis. Embora esteja provado que as emissões, que advêm da combustão de biocombustíveis, sejam consideravelmente inferiores (o que os torna “amigos do ambiente”), quando comparadas com as geradas pela combustão de combustíveis fósseis, o resultado pode ser diferente do

esperado se se analisar o ciclo de vida do biocombustível. Desta forma, torna-se imperativo uma análise de todas as etapas do ciclo de vida do biocombustível, para que seja feito um balanço entre tudo o que é consumido e tudo o que é gerado, durante o processo de fabrico.

Os biocombustíveis podem ser agrupados em três gerações, de acordo com o tipo de matéria-prima ou com a tecnologia utilizada na sua produção.

Um biocombustível de 1ª geração é aquele cuja matéria-prima, que lhe dá origem, é alimentar. Isto é, são obtidos a partir de culturas alimentares como a colza, o girassol, o trigo, o milho, a beterraba, a soja, entre outros. A forma como estes biocombustíveis são produzidos levanta diversas questões, como a substituição de culturas alimentícias por culturas energéticas, que traz implícito questões de ordem humana, como a escassez de alimento e o aumento do preço associado aos produtos agrícolas, devido à elevada procura para a produção de biocombustíveis. Para além disso, a intensificação da produção dessas culturas acarreta diversos problemas tais como: a poluição dos solos (que acaba por poluir igualmente os cursos de água) – devido ao uso de pesticidas e outros químicos –, utilização intensiva dos solos, emissões de GEE resultantes do uso de maquinaria e desflorestação, que acaba por pôr em causa a biodiversidade.

Os biocombustíveis de 2ª geração são aqueles que são produzidos a partir de uma grande variedade de matérias-primas, que variam desde matérias lenho-celulósicas a resíduos. Geralmente, estes biocombustíveis são obtidos a partir de matéria residual – usualmente óleos alimentares usados e gordura animal.

Tanto os biocombustíveis de 1ª geração como os de 2ª geração são considerados como biocombustíveis convencionais.

Os biocombustíveis de 3ª geração são aqueles que atualmente estão relacionados com a biomassa de algas, com conversão microbiana, mas também podem estar associados à utilização de CO₂ como matéria-prima.

Na Tabela 2.4 estão compilados os principais biocombustíveis pertencentes a cada geração, e respetivos processos, bem como matérias-primas a que lhes dão origem.

Tabela 2.4 – Biocombustíveis de 1ª, 2ª e 3ª geração, matérias-primas a que lhes dão origem. Fonte: (Poonam & Anoop, 2010; Luque, et al., 2008)

	Biocombustível	Processo	Matéria-prima
1ª Geração	Biodiesel	Transesterificação	Óleos
	Bioetanol	Hidrólise enzimática/Fermentação	Açúcares e amido
2ª Geração	Biohidrogénio	Fotólise/Fermentação	Biomassa Genérica
	Biodiesel	Transesterificação/Hidrogenação	Óleos não-comestíveis, gorduras e óleos residuais.
3ª Geração	Biodiesel	Gaseificação Digestão anaeróbia	Algas e algas marinhas
	Bioetanol		Algas
	Hidrogénio	Hidrogenação	Alga verde e micróbios

Os biocombustíveis de 2ª e 3ª geração são considerados biocombustíveis alternativos, têm vindo a ser desenvolvidos nos últimos anos, de modo a substituir os que são produzidos através de culturas concorrentes diretas das que são para consumo humano. Estes biocombustíveis (de 2ª e 3ª geração) em teoria podem vir a resolver problemas, que os de 1ª geração não conseguiram, e também podem possibilitar o aumento da produção, de uma forma mais eficiente e sustentável, com preços mais competitivos e com maiores benefícios ambientais. (Luque, et al., 2008)

No entanto, como já foi referido, a utilização de combustíveis alternativos pode não se revelar compensatória devido às emissões de GEE (caso sejam superiores às verificadas no gasóleo). Visto isto, entre 1998 e 2013, foram sendo efetuados diversos estudos, cujo propósito foi a recolha de dados referentes ao impacto da utilização de biocombustíveis nas emissões de GEE. (Tabela 2.5)

Tabela 2.5 – Quadro resumo dos principais estudos sobre as emissões de GEE, provenientes do consumo de biocombustíveis, em relação às emissões de GEE verificadas pelo consumo de petróleo.

Autores	Combustível	Matéria-Prima	Emissões de GEE em relação ao gasóleo [%]
(Aatola, Larmi, & Sarjovaara, 2008)	HVO	-	-35
(OCDE, 2008)	Etanol	Diversas	-30 a -90
	Biodiesel	-	-40 a -55
(Jørgensen, Bikker, & T. Herrmann, 2011)	Biodiesel	Gorduras de aves	-6

Os diversos estudos realizados demonstram que existe uma redução significativa das emissões de GEE com biocombustíveis, quando comparadas com as emissões verificadas com o uso de gasóleo. As etapas consideradas nestes estudos vão desde a produção à utilização do combustível (combustão).

Quando os biocombustíveis forem suficientemente competitivos relativamente aos combustíveis fósseis, as emissões de GEE verificadas nestes estudos, podem sofrer uma diminuição ainda maior caso se comece a usar biocombustíveis na produção e no transporte.

Capítulo 3 – Matéria-prima

A temática abordada nesta dissertação baseia-se no processo de hidrogenação, utilizando como matéria-prima o óleo de peixe, com a finalidade de produzir um combustível alternativo.

O óleo de peixe é obtido de pescados, através do aquecimento de tecidos gordurosos pré-selecionados. Desta forma, o óleo possui grandes quantidades de resíduos de decomposição de proteínas e outras substâncias não gordurosas.

Por norma, este produto é utilizado na composição de rações cuja maioria se destina à suinocultura, avicultura e uma parte em *pet food*. Não obstante, com a utilização desta MP pretende-se a transformação deste produto num outro de valor acrescentado. O uso desta MP também possibilita a não competição pelo uso dos solos, colocando fim à dicotomia alimento versus combustível.

A utilização de óleos/gorduras de origem animal (GA) para produção de combustível, apresenta uma outra vantagem: a redução do preço final do combustível – a utilização desta matéria-prima pressupõe que o seu ciclo de vida apenas se inicie no transporte para a área de produção, eliminando assim, os custos associados às etapas iniciais do ciclo de vida da MP. É de ressaltar que, os combustíveis derivados de GA têm de ser quimicamente semelhantes aos combustíveis derivados de combustíveis fósseis, para que estes possam ser utilizados em motores convencionais, sem que sejam necessárias alterações nos motores e nas tubagens do veículo. A aplicação de óleos/gorduras puros em motores comuns não é aconselhada, e pode levar à perda da garantia do veículo. Para que a incorporação seja total, os motores têm de ser sujeitos a modificações.

Uma outra vantagem é a substituição do petróleo, no sector dos transportes, por um outro combustível que apresente emissões mais baixas e que, ao mesmo tempo, exponha uma qualidade superior.

Por último, a utilização de óleos/gorduras de origem animal pressupõe uma diminuição de GEE emitidos para a atmosfera, bem como a redução da dependência energética dos combustíveis fósseis, verificada em Portugal.

3.1 Composição dos óleos e gorduras

Os óleos e gorduras vegetais e animais são produtos naturais, constituídos na sua grande maioria por triglicérides. Por sua vez, um triglicérido é um composto resultante da combinação de uma molécula de glicerol unida por ligações éster a três ácidos gordos (Figura 3.1). (Mikulec, Cvengros, Jorikova, Banic, & Kleinova, 2010)

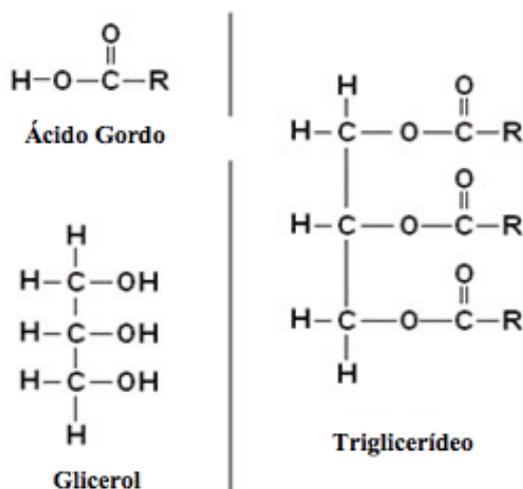
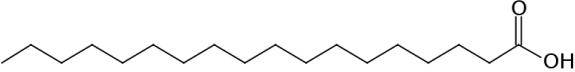
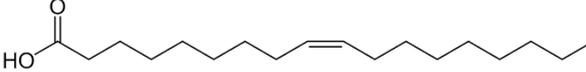
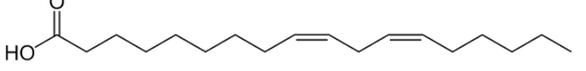
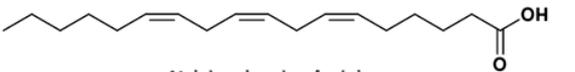


Figura 3.1 – Estrutura molecular de ácidos gordos, glicerol e triglicérido.

Os ácidos gordos apresentam-se na natureza como substâncias livres e esterificadas, que por norma representam 95% do peso molecular de um triglicerídeo. (Monteiro, 2009) Podem ser classificados de acordo com o número de carbonos existentes na cadeia e tipo de ligações existentes nessa cadeia. Os ácidos gordos podem ser saturados ou insaturados, sendo que dentro dos insaturados podem ainda ser monoinsaturados ou polinsaturados. Isto é, numa situação em que os ácidos gordos apresentem, na sua constituição molecular, apenas ligações simples, entre os átomos de carbono, os ácidos gordos são saturados. Caso exibam apenas uma ligação dupla são denominados por ácidos gordos monoinsaturados. Se tiverem na sua constituição duas ou mais ligações duplas ou triplas, são chamados de ácidos gordos polinsaturados.

Na Tabela 3.1, podem observar-se alguns dos ácidos gordos saturados e insaturados, mais comuns.

Tabela 3.1 – Exemplo de ácidos gordos presentes nos óleos, e respetivos números de átomos de carbono (a) e número de ligações duplas (b), fórmula e estrutura molecular. Fonte: (Monteiro, 2009)

Ácido Gordo	Nome Usual	a:b	Fórmula molecular	Estrutura molecular
Saturado	Ácido esteárico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	
Monoinsaturado	Ácido oleico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	
Polinsaturado	Ácido linoleico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	
Polinsaturado	Ácido linolénico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	

Existem parâmetros importantes que devem ser controlados, nos óleos e gorduras, uma vez que podem afetar o desempenho do motor. Desses parâmetros podem destacar-se: o índice de acidez, o índice de iodo e o teor em água.

O índice de acidez corresponde à quantidade, em miligramas, de hidróxido de sódio ou potássio requeridos até neutralizar os ácidos gordos livres do material. A acidez de um óleo não pode ser entendida como uma constante, dado que surge da hidrólise parcial dos triglicerídeos, de modo que está associada ao grau de degradação da matéria.

O índice de iodo possibilita a determinação da insaturação da gordura/óleo. Quanto maior o valor do índice, maior será a insaturação do ácido gordo. (Monteiro, 2009)

Neste método, o iodo é adicionado ao óleo, que se irá unir às ligações duplas, transformando-as em ligações simples, isto é, cada átomo de iodo fixa-se a um átomo de carbono. Assim, o valor do índice de iodo é a quantidade de iodo necessária para quebrar as ligações duplas.

O teor de água presente no óleo deve manter-se muito baixo (<0,10%), uma vez que a presença de água pode levar a que as reações químicas sejam incompletas e ainda promover a formação de ácidos gordos livres. (Pinto S. I., 2013)

De seguida, na Tabela 3.2, é apresentada a composição em ácidos gordos de diversos óleos e gorduras de origem animal/vegetal.

Tabela 3.2 – Composição em ácidos gordos de alguns óleos vegetais e gorduras, em que (a) número de átomos de carbono e (b) número de ligações duplas. Fonte: (Feddern, et al., 2011)

Gordura/Óleo	Ácidos Gordos %(m/m)									
	(a:b)									
	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:4	≥ 20
Galinha	0,1	1 – 1,3	17 – 20,7	5,4	6 – 12	42,7	20,7	0,7 – 1,3	0,1	1,6
Porco	0,1	1 – 2	23,6 – 30	2,8	12 – 18	40 – 50	7 – 13	0 – 1	1,7	1,3
Vaca	0,1	3 – 6	23,3 – 32	4,4	19 – 25	37 – 43	2 – 3	0,6 – 0,9	0,2	1,8
Peixe	0,2	6,1	14,3	10,0	3,0	15,1	1,4	0,7	0,7	56,5
Manteiga	–	7 – 10	24 -26	–	10 – 13	1 – 2,5	2 – 5	–	–	–
Soja	–	0,1	6 – 10,2	–	2 – 5	20 – 30	50 – 60	–	–	–
Colza	0,2	0,1	3,9	0,2	1,7	60,0	18,8	9,5	–	4,0
Milho	–	1 – 2	8 – 12	0,1	2 – 5	19 – 49	34 – 62	0,7	–	2,0
Azeitona	–	–	9 – 10	–	2 – 3	73 – 84	10 – 12	Vestígios	–	–
Algodão	–	–	20 – 25	–	1 – 2	23 – 35	40 – 50	Vestígios	–	–

Através da Tabela 3.2 pode-se constatar que a MP utilizada nesta dissertação revela grandes quantidades de ácidos gordos polinsaturados, apresentando também em quantidades menores ácidos gordos saturados e monoinsaturados. Efetuando uma comparação entre as gorduras de vaca e de porco, com a gordura de peixe, verifica-se que as primeiras apresentam uma quantidade de ácidos gordos saturados bastante superior à gordura de peixe, no entanto no que se refere a ácidos gordos polinsaturados a gordura de peixe possui quantidades superiores às verificadas nas gorduras de vaca e de porco.

3.2 Óleos e gorduras de origem animal – Indústria da Pesca

Existem diversas utilidades que podem ser aplicadas aos óleos e gorduras de origem animal, tais como: rações e farinhas, vernizes, tintas, pneus, fabrico de velas, produção de sabões, cosmética e produção de biocombustíveis.

No caso específico da indústria pesqueira, e tendo em conta que segundo dados oficiais da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), o consumo mundial de peixe tem vindo a aumentar nas últimas décadas, tendo atingido em 2012, o valor de 19,2 kg *per capita* por ano. No caso particular de Portugal – 3º maior consumidor de peixe a nível mundial e maior consumidor na UE – consome-se um total de 600 mil toneladas de pescados por ano (55,6 kg *per capita*/ano). (FAO, 2014)

A indústria pesqueira torna-se então interessante para a produção de biocombustíveis, uma vez que para além de uma elevada produção, também gera bastante desperdício, como as vísceras, peles, escamas, cabeças, espinhaço, entre outros.

A Norma 1774/2002 da UE, classifica os subprodutos de origem animal em três categorias, enunciando também as medidas a aplicar no tratamento de cada subproduto (EN 1774/2002). Na Tabela 3.3, estão descritas as categorias e os respetivos tratamentos aplicados a cada uma. De salientar que a MP utilizada na presente dissertação se insere na Categoria 3.

Tabela 3.3 – Classificação dos resíduos de origem animal e respetivas medidas de tratamento, segundo a EN 1774/2002.
Fonte: (EN 1774/2002)

Classificação do Resíduo	Matéria	Medidas de Tratamento
Categoria 1	<p>Todas as partes do corpo, incluindo couros e peles, de:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Animais em que sejam suspeitas ou confirmadas, infeções, que transmitam doenças aos seres humanos; ▪ Animais de companhia, de jardim zoológico e de circo; ▪ Animais utilizados para fins experimentais ou outros fins científicos; ▪ Animais selvagens, caso haja suspeitas de estarem infetados com doenças transmissíveis. <p>Qualquer matéria proveniente dos animais descritos em cima.</p>	<p>Estas matérias devem ser eliminadas diretamente como resíduos, por incineração, numa unidade de incineração aprovada para o efeito, ou eliminadas como resíduos, por enterramento num aterro aprovado.</p>
Categoria 2	<p>Inclui subprodutos de animais ou quaisquer matérias que contenham:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Chorume e conteúdo do aparelho digestivo; ▪ Todas as matérias animais recolhidas aquando do tratamento das águas residuais do matadouro, excetuando as matérias abrangidas pela Categoria 1; ▪ Produtos de origem animal, que contenham resíduos de medicamentos veterinários e contaminantes, cujas concentrações excedam os limites estabelecidos pela legislação comunitária; ▪ Produtos de origem animal, excetuando as matérias abrangidas pela Categoria 1, importados de países terceiros, e que não cumpram os requisitos veterinários para a sua importação para a comunidade; ▪ Animais ou partes de animais não pertencentes à Categoria 1, que não tenham sido abatidos para consumo humano; ▪ Misturas de matérias da Categoria 2 com matérias da Categoria 3. 	<p>Estas matérias devem ser eliminadas diretamente como resíduos, por incineração, numa unidade de incineração aprovada para o efeito, ou transformadas, numa unidade aprovada, mediante processo específico, e por último eliminadas como resíduos. No caso de matérias pertencentes à Categoria 2 que não apresentem risco de proliferação de doenças transmissíveis, podem ser aproveitadas, sem transformação, como matéria-prima numa unidade de compostagem, ou biogás. Podem ser utilizadas como fertilizantes orgânicos ou corretivos orgânicos do solo.</p>
Categoria 3	<p>Inclui subprodutos de animais ou quaisquer matérias que contenham:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Partes de animais abatidos, sem vestígios de contaminação de doenças transmissíveis aos seres humanos, mas que, por motivos comerciais, que não se destinem ao consumo humano ou que sejam consideradas como impróprias para o consumo humano; ▪ Couros e peles, cascos e cornos, cerdas de suíno, penas de animais, lã, sangue obtido de animais não ruminantes que não sejam abatidos para consumo humano; ▪ Peixes ou outros animais marinhos, com exceção de mamíferos marinhos, capturados em alto mar, para produção de farinha de peixe; ▪ Subprodutos frescos de peixe provenientes de fábricas de produtos à base de peixe, destinados ao consumo humano. 	<p>Estas matérias devem ser eliminadas diretamente como resíduos, por incineração, numa unidade de incineração aprovada para o efeito. Utilizadas como matéria-prima numa unidade de alimentos para animais de companhia ou transformadas mediante processo específico numa unidade de transformação aprovada, de produtos técnicos, de biogás ou de compostagem.</p>

Capítulo 4 – Hidrogenação

A hidrogenação é um processo químico através do qual se gera *green diesel*. Este processo é amplamente explorado nas indústrias de combustíveis, alimentares, farmacêuticas, de materiais poliméricos, entre outras. Por norma, nestas indústrias, a hidrogenação é utilizada em processos com fins, como a estabilização de combustíveis, aumento do ponto de fusão de materiais gordos e produção de margarinas. (Pinho & Suarez, 2013)

Na indústria alimentar, a hidrogenação, é muito requisitada para alargamento do prazo de validade de óleos ou para produção de gorduras hidrogenadas. Para estabilização de óleos, a hidrogenação é feita de forma parcial, para que o produto final se mantenha líquido à temperatura ambiente. As gorduras hidrogenadas são frequentemente utilizadas na confeção de bolos e tortas, de modo que a hidrogenação, neste caso, seja quase completa – pretende-se que o produto final à temperatura ambiente, se mantenha no estado sólido e também que seja prevenida a perda de características iniciais. (Pinho & Suarez, 2013)

Na indústria dos combustíveis, a hidrogenação é utilizada como forma de estabilização das várias misturas de hidrocarbonetos derivados do petróleo, sendo também muito utilizada para remoção de enxofre, azoto, oxigénio e outros compostos que estejam presentes no petróleo. (Pinho & Suarez, 2013)

Dadas as vantagens que este processo evidencia, cada vez mais, a hidrogenação, tem sido sujeita a estudos aprofundados, com o objetivo de melhorar a sua eficiência e qualidade do produto final. Estes estudos passam pela variação de certas condicionantes reacionais, como a temperatura, pressão e tempo de reação. Os produtos finais da hidrogenação são tidos como uma alternativa, com forte potencial de substituição tanto dos combustíveis convencionais, como dos biocombustíveis em uso até aos dias presentes.

4.1 Descrição do processo de hidrogenação

A hidrogenação, também conhecida como pirólise reativa, é um processo termoquímico, que ocorre através da adição de hidrogénio gasoso (H_2) a uma molécula insaturada – hidrocarbonetos, alcenos (apresentam ligações duplas entre os átomos de carbono) ou alcinos (apresentam ligações triplas entre os átomos de carbono) – dando origem a um composto rico em parafinas^f, isento de compostos oxigenados.

Para que a reação ocorra, posteriormente à introdução da MP, é imprescindível proceder à pressurização do reator com hidrogénio e a utilização de temperaturas elevadas. Consoante o produto final pretendido, as condicionantes da reação podem variar, sendo que por norma, a temperatura pode tomar valores entre os 300°C e os 450°C, e a pressão entre os 500 – 2000 psi. No que diz respeito ao catalisador utilizado, também este está dependente do produto final desejado, podendo usar-se diversos tipos de catalisadores, ou até mesmo não ser necessário nenhum. (Bovornseripatai, Jongpatiwut, Osuwan, & Butnark, 2012)

Durante a hidrogenação ocorrem diversas reações, até à obtenção do produto final – combustível líquido com propriedades semelhantes às dos derivados de petróleo – que podem tomar caminhos paralelos e/ou consecutivos. (Figura 4.1)

A primeira e principal reação que ocorre é a saturação, onde os triglicerídeos das gorduras são hidrogenados, ou seja, o hidrogénio reage com os triglicerídeos, eliminando as ligações duplas dos átomos de carbono. (Šimáček, Kubicka, Šebor, & Pospíšil, 2010)

Podem também ocorrer reações de *cracking* – devido às elevadas temperaturas do processo – onde, os triglicerídeos são convertidos em moléculas mais pequenas, isto é, os ácidos gordos livres são separados da molécula de glicerol, dando origem a monoglicerídeos, diglicerídeos e ácidos carboxílicos. A

^f A parafina (alcano) é um derivado do petróleo, constituída por hidrocarbonetos (carbono e hidrogénio) saturados. Este derivado de petróleo foi descoberto por *Carl Reichenbach*.

molécula de glicerol (C_3H_8) origina propano, cujo valor comercial é elevado. (Pinto, et al., 2012; Lapuerta, Villajos, Agudelo, & Boehman, 2011; Munoz, Gerpen, & He, 2012)

É importante, verificar se o hidrogénio disponível é suficiente durante o hidrogenamento, uma vez que o hidrogénio será necessário para preencher os locais de ligações que ficaram disponíveis nos átomos de carbono, durante a descarboxilação e o *cracking*. Caso não haja hidrogénio disponível para se ligar aos átomos de carbono, as cadeias de hidrocarbonetos podem juntar-se, e assim haverá formação de alcanos de cadeia longa. A presença destes alcanos não é desejada num biocombustível, uma vez que degradam as propriedades a frio do combustível. (Miller & Kumar, 2014)

Com a finalidade de remover o oxigénio, as moléculas resultantes da reação de *cracking* sofrem três reações: a descarboxilação (Equação 4.1), a descarbonização (Equação 4.2), e a hidrodessoxigenação (Equação 4.3), através das quais se geram hidrocarbonetos parafínicos (alcanos). No decorrer destas reações ocorre a libertação de água (H_2O), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), levando à formação de uma fase gasosa. (Pinto, et al., 2012; Veriansyah, et al., 2011; Šimáček, Kubicka, Šebor, & Pospíšil, 2010; Perego & Ricci, 2012; Bezergianni, Dimitriadis, Sfetsas, & Kalogianni, 2010)

Importa mencionar que a remoção do oxigénio é fundamental para que seja garantido um aumento da estabilidade oxidativa do combustível, assim como a diminuição da acidez e corrosividade. (Bezergianni & Dimitriadis, 2013)

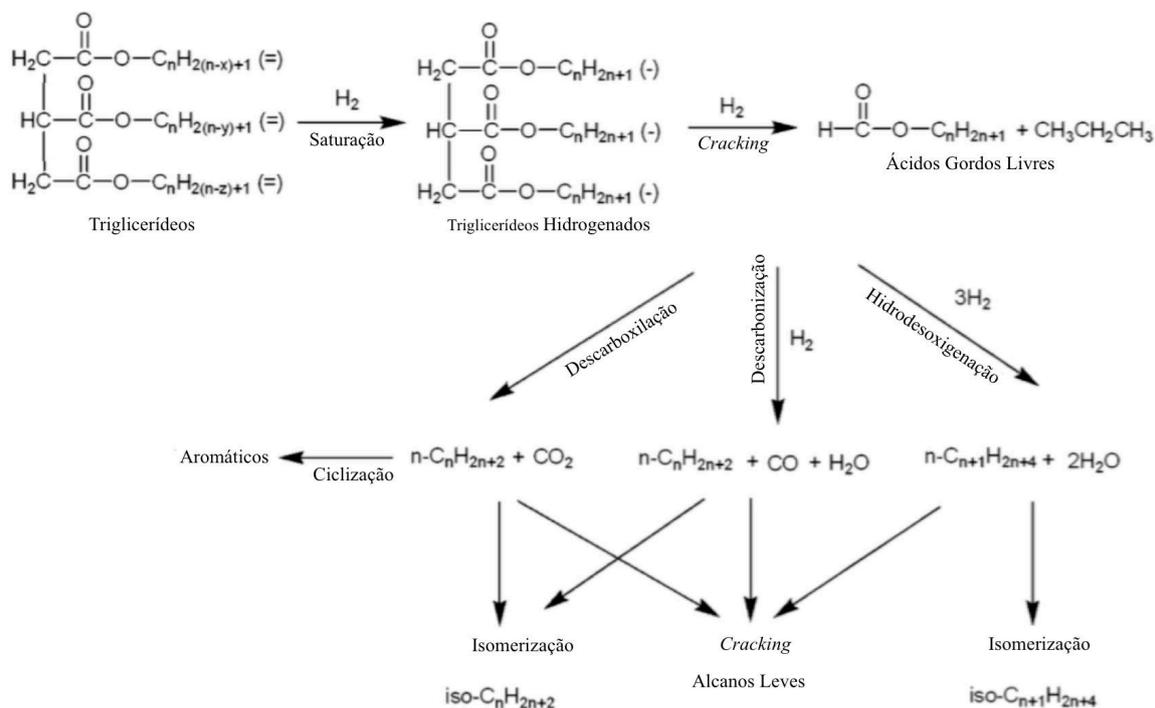
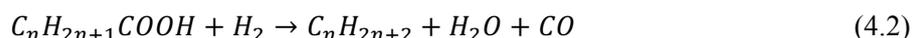
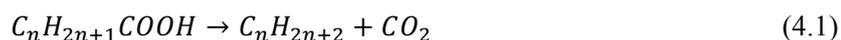


Figura 4.1 – Reações que ocorrem durante o processo de Hidrogenação. Onde, (n): número ímpar; (x, y, z): nº de ligações duplas; (=): ligação dupla; (-): ligação simples. Fonte: (Veriansyah, et al., 2011)

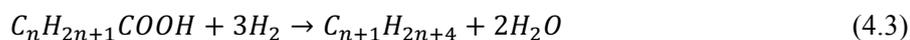
Na reação de descarboxilação, os ácidos carboxílicos são convertidos em hidrocarbonetos parafínicos (C_nH_{2n+2}). Nesta reação também é realizada a remoção do oxigénio, formando-se CO_2 . A presença de hidrogénio não é necessária, para que haja conversão de ácidos carboxílicos em alcanos. A perda de carbono por parte desta reação, diminui o rendimento de hidrocarbonetos. (Perego & Ricci, 2012)

No decorrer da descarbonização, os ácidos carboxílicos reagem com o hidrogénio, gerando alcanos, CO e H_2O . No caso dos óleos vegetais, são produzidos maioritariamente $n-C_{15}$ e $n-C_{17}$, dado que são obtidos a partir de ácidos gordos com um número par de carbonos, $n-C_{16}$ e $n-C_{18}$ respetivamente. A perda de um átomo de carbono, no ácido carboxílico a que lhe deu origem, deve-se à formação de CO e CO_2 .

Tanto a descarboxilação como a descarbonização, ocorrem em condições reacionais muito idênticas, facto este apurado pelos rendimentos de CO e CO_2 . (Huber, O'Connor, & Corma, 2007; Šimáček, Kubicka, Šebor, & Pospíšil, 2010)



Na hidredesoxigenação há formação de H₂O e parafinas, com o mesmo número de átomos de carbono que o ácido carboxílico, que lhe deu origem. Desta reação resultam parafinas com número par de átomos de carbono – essencialmente *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈. (Bezergianni, Dimitriadis, Sfetsas, & Kalogianni, 2010)



Após as reações acima descritas, pode ainda ocorrer isomerização, ciclização e aromatização, que dá origem a *iso*-parafinas, cicloparafinas e hidrocarbonetos aromáticos, respetivamente. Pode ainda haver formação de alcanos leves derivado à reação de *cracking*. (Veriansyah, et al., 2011)

As parafinas normais são as que exibem uma combustão mais limpa e completa, nos motores convencionais. São também biodegradáveis e apresentam um elevado número de cetano, característica esta que lhe confere melhor performance de ignição. Não obstante, segundo um estudo realizado por Hancsók, em 2012, as parafinas apresentam más propriedades a frio (Figura 4.2). (Hancsók, Kasza, Kovács, Solymosi, & Holló, 2012)

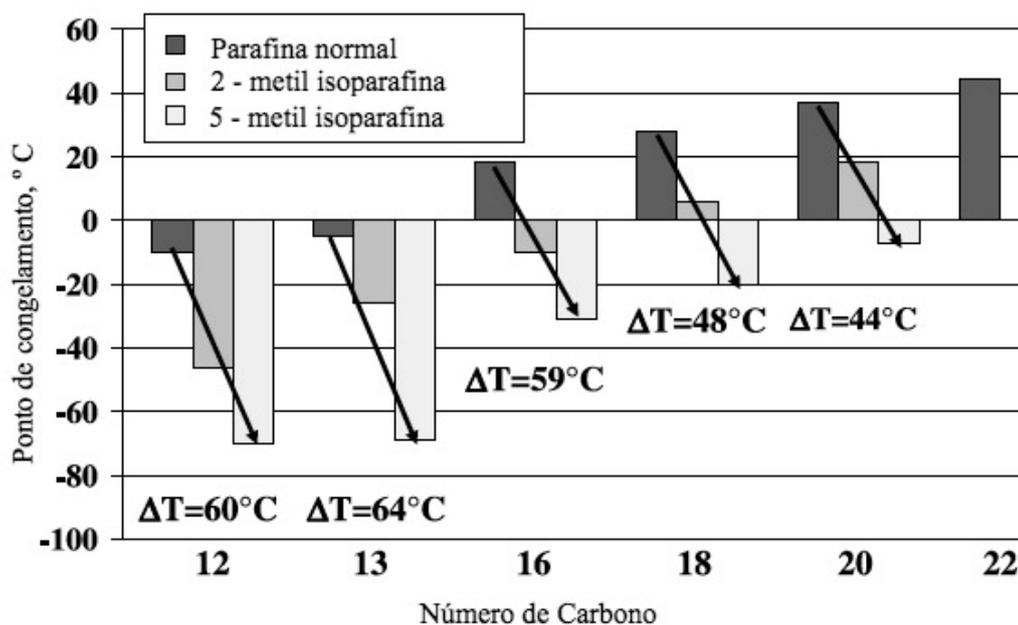


Figura 4.2 – Relação entre o número de átomos de carbono e o ponto congelamento das parafinas e *iso*-parafinas.
Fonte: (Hancsók, Kasza, Kovács, Solymosi, & Holló, 2012)

Neste estudo, e conforme está apresentado na Figura 4.2, as *iso*-parafinas, formadas durante o processo de hidrogenação, possuem melhores propriedades de frio, em contrapartida apresentam um número de cetano menor. Assim, conclui-se que é necessário estabelecer um equilíbrio entre as parafinas normais e as *iso*-parafinas. (Hancsók, Kasza, Kovács, Solymosi, & Holló, 2012)

Tendo em conta, que no processo de hidrogenação todas as reações descritas anteriormente acontecem, é importante que as condições reacionais estejam bem estabelecidas, de modo a que seja possível efetuar-se a seletividade do produto final. Isto porque, se por um lado a saturação do produto melhora o seu conteúdo energético, número de cetano e a estabilidade oxidativa, por outro as propriedades a frio podem ser postas em causa.

4.2 Condições do processo de hidrogenação

Como mencionado no subcapítulo anterior, são diversas as condicionantes reacionais que podem influenciar a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos, durante a hidrogenação. O que, conseqüentemente, acabará por influenciar o rendimento do processo. Esses fatores que influenciam o processo podem ser: a temperatura do reator, a pressão de hidrogénio, o tempo de residência da MP, o tipo de catalisador e a velocidade de agitação. A composição do produto final, está também dependente da composição da MP. Por conseguinte, deve efetuar-se um estudo prévio acerca da MP, para que as condições reacionais sejam adequadas à obtenção do produto final pretendido.

É sabido que, o tipo de reator também afeta a conversão e a seletividade do produto final, de forma que existem dois tipos de reatores que podem ser utilizados no processo de hidrogenação: os reatores contínuos e os reatores descontínuos.

Um reator do tipo descontínuo – por exemplo o reator *batch* – efetua o contacto entre a MP e o hidrogénio, através de um agitador. A atividade deste agitador pode ser diminuída ou até mesmo cessada, através do seu contacto com o catalisador.

Num reator do tipo contínuo, como por exemplo um reator de leito fixo, o tempo de residência é menor – quando comparado a um reator descontínuo – o que evita a degradação do catalisador ou até mesmo a exposição da MP a reações não desejadas. Este reator possibilita uma separação do catalisador dos produtos, mais facilitada. (Numwong, Luengnaruemitchai, Chollacoop, & Yoshimura, 2012)

O fator mais importante, e também o mais determinante para o rendimento do processo, é a temperatura. Por norma, no processo de hidrogenação, utilizam-se temperaturas na ordem dos 300°C e os 450°C. Em alguns estudos verificou-se que, com o aumento da temperatura, a formação de gases aumenta, proporcionando assim, uma diminuição do rendimento dos produtos líquidos, e um aumento do rendimento dos produtos gasosos. Este aumento de gases foi causado pela influência da temperatura nas reações de descarboxilação e descarbonização – que sofreram intensificação – e, por conseguinte, houve um acréscimo na produção de CO₂ e CO. (Pinto, et al., 2012; Perego & Ricci, 2012)

Šimacek et al., desenvolveram um estudo em que analisaram o efeito da temperatura no processo de hidrogenação, onde a MP utilizada foi o óleo de colza. Neste estudo, utilizaram uma gama de temperaturas compreendida entre os 260°C e os 340°C, e uma pressão de 7 MPa. Após serem analisados os resultados dos ensaios, concluíram que os produtos da reação foram afetados pelas condições referidas, uma vez que a temperaturas inferiores a 310°C, o produto final continha ácidos gordos e triglicerídeos, no entanto, a temperaturas mais elevadas apenas foram detetados hidrocarbonetos. Estes resultados poderão indicar que, quanto mais elevada for a temperatura, maior será a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos, ou seja, menores serão os vestígios de matérias iniciais e intermediárias, o que demonstra com clareza que a hidrogenação das ligações duplas é a primeira reação a ocorrer, e os ácidos gordos livres são as últimas moléculas a serem convertidas. (Šimáček, Kubicka, Šebor, & Pospíšil, 2008)

No que diz respeito à pressão de hidrogénio, Guzman et al., estudaram o processo de hidrogenação utilizando como MP óleo de palma, e fazendo variar a pressão entre 40 e 90 bar. Após analisarem os resultados, concluíram que com o aumento da pressão, os rácios C₁₇/C₁₈ e C₁₅/C₁₆ diminuem, o que poderá ser indicativo que as reações de descarboxilação e descarbonização diminuíram. (Guzman, Torres, Prada, & Nunez, 2010)

Mikulec et al., utilizaram óleo de colza como MP e fizeram variar a pressão (3,5-5,5 MPa) mantendo a temperatura a 340°C, e variaram a temperatura (330°C - 350°C) mantendo a pressão a 3 MPa. Verificaram que com o aumento da pressão, por um lado, houve um acréscimo na formação de *n*-C₁₈ – devido ao aumento das reações de hidroxidação – e, por outro, uma pequena diminuição na formação de *n*-C₁₇. (Mikulec, Cvengros, Jorikova, Banic, & Kleinova, 2010)

Na Tabela 4.1 são apresentadas as ligeiras alterações verificadas no rendimento mássico líquido – causadas pela variação da pressão –, bem como a composição dos produtos em $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{18}$, com o aumento da pressão.

Tabela 4.1 – Efeito da pressão na hidroconversão de óleo de colza. Fonte: (Mikulec, Cvengros, Jorikova, Banic, & Kleinova, 2010)

Condições Reacionais			
Pressão [MPa]	3,5	4,0	4,5
Temperatura [°C]	340		
LHSV [h^{-1}]	1,0		
Catalisador	NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		
Rendimento mássico líquido [% (m/m)]	90,9	93,0	93,5
Produtos [§]			
$n\text{-C}_{17}$	49,12	49,28	46,26
$n\text{-C}_{18}$	34,06	37,12	38,94

No que diz respeito ao tempo de residência, quanto maior for, maiores serão as reações de *cracking* que a MP sofrerá. Assim, haverá uma maior quantidade de moléculas mais leves formadas. (Pinto, et al., 2012)

Em Pinto et al., foi efetuado um estudo ao processo de hidrogenação de óleo de colza, onde foram analisadas várias condicionantes, sendo que uma delas o tempo de residência da MP no reator. No decorrer dos primeiros 6 minutos e até aos 25 minutos, denotaram uma elevada concentração de $n\text{-C}_{17}$, mas no intervalo entre os 25 minutos e os 180 minutos, ocorreu um decréscimo de $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{18}$, como resultado do elevado tempo de permanência da MP, assim, os autores concluíram que o aumento do tempo de residência favorece as de *cracking*, o que origina compostos mais pequenos. (Pinto, et al., 2012)

Considerando que a composição da MP utilizada é determinante para o processo de hidrogenação, assim como para os produtos resultantes, um estudo prévio com vista a determinar o tipo de MP a utilizar é de extrema importância, de modo a obter os produtos pretendidos, como já foi mencionado.

Bovornseripatai et al., conduziram estudos a diferentes tipos de MP, a usar num processo de hidrogenação – óleos vegetais (OV), como *jatropha*, e gorduras animais (GA), como gordura de porco, galinha e vaca. Os resultados obtidos demonstram que a conversão de triglicérides em hidrocarbonetos tem um rendimento superior no óleo de *jatropha*, uma vez que, ao contrário das GA, apresenta teor inferior de impurezas (Mg, Na, K, Ca, P). Assim, foi possível concluir que o baixo teor de impurezas está intrinsecamente relacionado com o alto rendimento da conversão de triglicérides em hidrocarbonetos. (Bovornseripatai, Jongpatiwut, Osuwan, & Butnark, 2012)

No entanto, há que ter em conta que as GA apresentam uma maior seletividade de $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{18}$, quando comparadas aos OV.

Como resultado destes estudos, os principais produtos obtidos foram $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{17}$, provenientes das reações de descarboxilação e decarbonização. (Bovornseripatai, Jongpatiwut, Osuwan, & Butnark, 2012)

Denota-se ainda que as MP mais saturadas necessitam de um menor consumo de hidrogénio, face às insaturadas, e uma vez que as GA são ricas em gorduras saturadas, irão sempre apresentar um consumo

[§] Não estão apresentados todos os produtos obtidos no estudo.

inferior, ao contrário dos OV. É, portanto, uma vantagem para o processo em si – o consumo de hidrogénio é um dos problemas económicos do processo de hidrogenação.

Na Tabela 4.2, são apresentados alguns dos estudos efetuados, com diferentes tipos de MP (GA; OV, OAU). Nesta tabela, são também referenciadas as condições experimentais aplicadas a cada estudo e os respetivos resultados/produtos obtidos.

Tabela 4.2 – Quadro resumo de estudos sobre hidrogenação em OAU, GA e OV, condições experimentais, principais produtos obtidos e respetivos rendimentos.

Referência	MP	Tipo de Reator	Condições experimentais	Catalisador	Principais produtos obtidos	Performance		
(Bezergianni, Dimitriadis, Sfetsas, & Kalogianni, 2010)	OAU	Leito Fixo	T = 330°C; 350°C; 370°C; 385°C e 398°C P = 84 bar LHSV = 1,0 h ⁻¹	NiMo	(n)-C ₁₅ - C ₁₈	370°C	385°C	398°C
					(%) Líquido	84,4	73,1	73,7
					(i)-C ₁₅ - C ₁₈	(%) (n)-C ₁₅ - C ₁₈	~75	~ 60
(Bovornseripatai, Jongpatiwut, Osuwan, & Butnark, 2012)	GA	Leito Fixo	P = 34,5 bar Tempo de Reação = 120' ; 240' e 360'	Pd/TiO ₂	(i)-parafinas	~ 20	~ 30	~ 35
					(%) Conversão	Vaca	Porco	Galinha
					(%) n-C ₁₅	34,2-40,6	46,2-56,3	37,8-51,8
					(%) n-C ₁₆	11,1-14,1	12,2-14,2	12,4-14,9
					(%) n-C ₁₇	4,7-5,3	2,5-2,6	1,6-2,2
					(%) n-C ₁₈	24,5-29,5	32,4-37,3	30,5-37,0
(Pinto, et al., 2012)	OV	Descontínuo	P = 11 bar Tempo de Reação = [6 – 180] min	Co-Mo	(%) Intermédios	7,9-9,6	5,2-5,5	3,2-4,5
					(%) conversão (ef. Temperatura)	39,3-45,1	38,6-45,8	40,1-51,1
							200°C	400°C
						6 min s/ cat.	-55	~98
		120 min s/ cat.	~90	~98				
						6 min	120 min	
					(%) conversão (ef. do Tempo)	400°C c/ cat.	~99	~97
						200°C c/ cat.	~45	~88

Capítulo 5 – Pirólise

A pirólise é um processo onde a matéria orgânica é decomposta quando submetida a elevadas temperaturas, num ambiente desprovido de ar ou oxigénio.

Este processo é utilizado há largos anos na produção industrial de carvão mineral a partir da madeira. Na indústria metalúrgica, a pirólise é utilizada, mais recentemente, na conversão de carvão mineral em coque. Este processo é também usado na reciclagem de pneus.

Atualmente, a principal finalidade da pirólise é a obtenção de hidrocarbonetos líquidos que possam ser utilizados como combustíveis ou como matérias-primas para determinadas indústrias.

5.1 Descrição do processo de pirólise

Como referido, a pirólise, também conhecida como pirólise não reativa, é um processo de degradação termoquímico que ocorre aquando da aplicação de temperatura (calor) a um determinado material ou substância, na ausência total de oxidante. Desta forma, este processo é endotérmico, uma vez que é necessário o fornecimento de energia para o seu progresso.

Este processo consiste na quebra das moléculas mais pesadas, originando moléculas mais pequenas ou de menor massa molecular. Geralmente, neste processo são utilizadas temperaturas moderadas e pressões próximas da atmosférica. Como resultado, a MP é convertida em três frações: sólida, gasosa e líquida. A fração sólida é composta na sua maioria por cinzas e carbono – dependendo da temperatura reacional utilizada – e a fração gasosa é constituída por H_2 , CO , CO_2 e CH_4 , e outros hidrocarbonetos. (Bridgwater, 2003)

Existem vários tipos de pirólise, dependendo das condições reacionais em que ocorre a reação – velocidade de aquecimento, temperatura de reação, tempo de residência, pressão utilizada e gás de inertização (geralmente azoto). Na Tabela 5.1 encontram-se apresentadas alguns dos tipos de pirólises e respetivas condições reacionais.

Tabela 5.1 – Características reacionais das tecnologias de pirólise. Fonte: (Bridgwater, 2003)

Tecnologia	Tempo de Reação	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima	Produto principal
Pirólise lenta	Horas – dias	$< 2^\circ C/s$	$500^\circ C$	Carvão
Pirólise rápida	0,5 – 2s	10 a $200^\circ C/s$	$600^\circ C$	Gás e líquido
Pirólise <i>flash</i>	$< 1s$	$> 1000^\circ C/s$	$650^\circ C$	Gás e líquido
Pirólise a vácuo	2 – 30s	10 a $200^\circ C/s$	$400^\circ C$	Gás e líquido

O aumento da temperatura, no decorrer do processo de pirólise, promove a quebra de ligações covalentes originais dos compostos químicos, o que leva à formação de pequenos fragmentos moleculares com radicais livres. No caso da pressão de ensaio se verificar relativamente baixa, os radicais podem pirolisar novamente, até darem origem a radicais menores e até hidrogénio. Neste seguimento, estes radicais livres podem combinar-se com o hidrogénio, formando hidrocarbonetos gasosos – metano, etano, propano, entre outros. Estes radicais livres podem recombinar-se continuamente até à formação de compostos estáveis e de maiores dimensões. (Costa, 2006)

Capítulo 6 – Motivação para o presente trabalho

O presente trabalho tem por objetivo analisar um dos diversos tipos de produção de combustíveis – a hidrogenação – de modo a que, em conjunto com outros tipos de energias renováveis, seja possível obter respostas e soluções para os problemas da utilização de combustíveis fósseis.

Após uma pesquisa bibliográfica extensiva, não se encontraram estudos que utilizem o óleo de peixe como matéria-prima, sendo este relativamente comum, e com uma indústria de processamento associada já bem estabelecida e desenvolvida.

Assim sendo, e considerando ainda o baixo custo associado à compra da matéria-prima, é importante verificar o potencial energético da hidrogenação do óleo de peixe, pois pode revelar-se uma oportunidade para a cada vez maior implementação de combustíveis não-fósseis.

Tendo por base a literatura consultada fizeram-se variar alguns parâmetros reacionais. Estabeleceu-se um valor fixo de pressão, uma vez que, pressões elevadas não são compensatórias do ponto de vista económico – aumento de pressão gera pequenos incrementos no rendimento. (Albardeiro, 2015) De mencionar que o valor de pressão utilizado nos ensaios é bastante inferior ao utilizado na maioria da literatura, de modo a que houvesse redução de custos associados ao processo, dado que quanto menor for a pressão utilizada, menor será a quantidade de hidrogénio inserida no reator.

Fez-se variar também a temperatura e o tempo de reação, novamente tendo por base a literatura analisada, com objetivo de encontrar os valores mais favoráveis, que permitam obter o produto final desejado – com características semelhantes ao petróleo – com uma relação custo/rendimento sustentável e, ao mesmo tempo, vantajosa para a indústria.

Por último, e tendo em consideração o custo associado ao processo de hidrogenação, pretendeu-se avaliar quais seriam as alterações provocadas no produto final obtido, caso a atmosfera reacional fosse alterada para uma atmosfera inerte, isto é, recorrendo ao azoto (pirólise) – menor custo e manuseamento mais simples.

As quantidades reduzidas de emissões de NO_x e CO_2 foram também uma forte razão para o presente trabalho, dado que haverá uma redução considerável da “pegada ecológica”.

Nos capítulos seguintes consta o procedimento experimental, bem como a apresentação e discussão dos resultados obtidos, tendo por base as condições de pressão, temperatura e tempo de reação justificadas.

Capítulo 7 – Parte Experimental

Os ensaios de hidrogenação, para a presente dissertação, bem como o tratamento e análise dos produtos obtidos, foram realizados na Unidade de Bioenergia (UB) – Edifício J1 – do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

7.1 Caraterização da matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste estudo é um óleo de origem animal, mais concretamente óleo de peixe. Este óleo foi adquirido numa fábrica de salga, secagem e outras atividades de transformação de produtos da pesca e aquicultura, e está inserido na EN 1774/2002 como matéria de Categoria 3. Na tabela que se segue, Tabela 7.1, encontra-se apresentada a composição da MP em ácidos gordos. De salientar que apenas foi possível a identificação de parte dos ácidos gordos, pelo que nos capítulos seguintes todas as referências efetuadas serão respetivas aos ácidos gordos constantes apenas nesta tabela.

Tabela 7.1 – Composição da matéria-prima (óleo de peixe) em ácidos gordos, %(m/m).

Ácido gordo% (m/m)	Óleo de Peixe
C14:0	4,32
C16:0	14,97
C16:1	4,48
C18:0	3,30
C18:1	21,72
C18:2	5,69
C18:3	1,99
Total	56,47
Saturados% (m/m)	22,59
Insaturados% (m/m)	33,88

Pela observação da Tabela 7.1, pode-se constatar que a MP é composta na sua grande maioria por ácidos gordos insaturados. O composto mais abundante na MP é o ácido oleico (C18:1) com 21,72% (m/m), seguido do ácido palmítico (C16:0) com 14,97% (m/m). Seguidamente é apresentada a Tabela 7.2 que contém informação acerca da caraterização da MP utilizada nos ensaios do presente estudo.

Tabela 7.2 – Caraterização da matéria-prima (óleo de peixe), utilizada nos ensaios do presente estudo.

Índice	Óleo de Peixe
Acidez (mg KOH/g)	12,1
Ácido Oleico	6,04
Saponificação (mg KOH/g)	214,8
Peso molecular (g/mol)	782,1
Iodo (g I₂/100g)	60,9
Humidade% (m/m)	0,085

No que diz respeito à caracterização da MP (Tabela 7.2), é de referir que o índice de acidez se mostra ligeiramente elevado, relativamente a outras gorduras animais como a de bovino.

7.2 Ensaios de hidrogenação

Cada ensaio inicia-se com a introdução da MP no reator (autoclave), construído pela *Parr Instruments*, e com uma capacidade de 0,16 L (Figura A.I, ANEXO A). A tampa da autoclave tem na sua constituição: um *termopar* – para medição da temperatura dentro do reator, um medidor de pressão com tubo de *Bourdon* em aço inox, uma válvula para entrada e saída de gás e um disco de rutura de segurança. Entre a tampa e o corpo da autoclave, existe um disco de grafite, que promove um melhor isolamento da autoclave. Na Figura 7.1, encontra-se uma representação esquemática da instalação experimental utilizada para os ensaios realizados na presente dissertação.

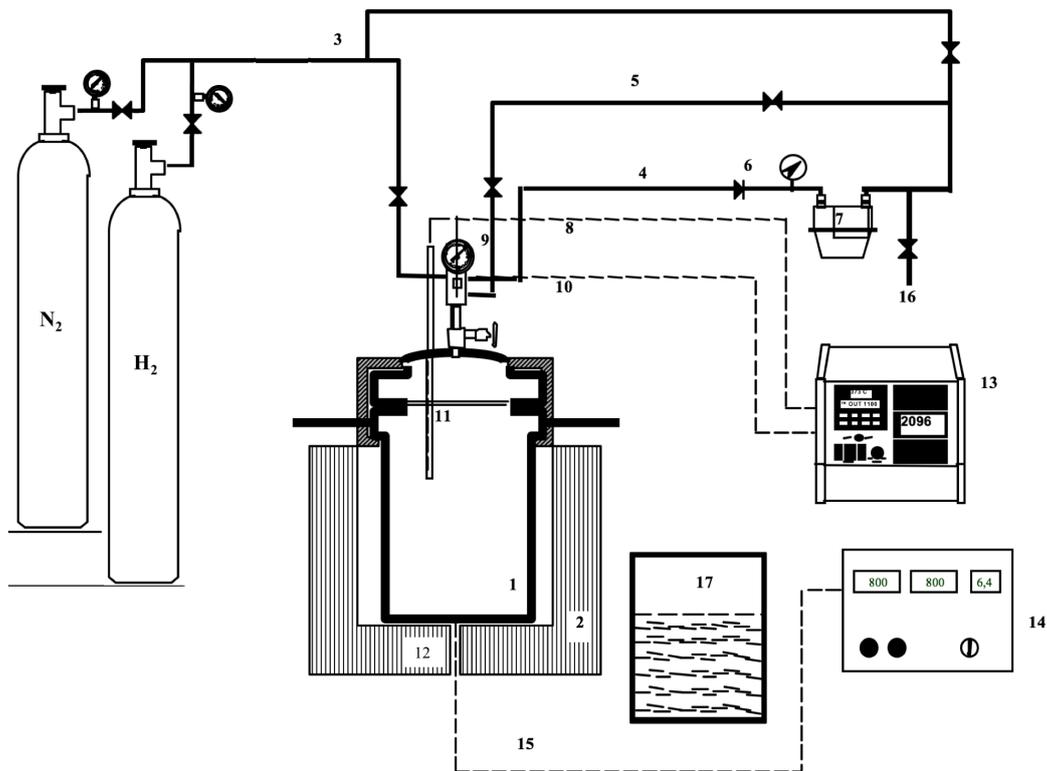


Figura 7.1 – Esquema da instalação experimental utilizada nos ensaios da presente dissertação. 1-Autoclave; 2-Forno; 3-Tubo de entrada de gases; 4-Tubo de libertação de gás; 5-Tubo conectado a um disco de rutura de segurança; 6-Redutor de pressão; 7-Medidor de gases; 8-Circuito de leitura da temperatura da autoclave; 9-Manómetro; 10-Circuito de leitura da pressão na autoclave; 11- *termopar*; 12-Medidor da temperatura do forno; 13-Controlador da autoclave; 14-Controlador do forno; 15-Circuito de leitura da temperatura do forno; 16-Válvula de recolha de gases; 17-Banho de arrefecimento.

Em cada ensaio de hidrogenação mede-se a massa da autoclave vazia, insere-se a MP e regista-se de novo o valor da massa. Assim, a massa da MP introduzida, é dada pela diferença entre as duas massas (Equação 7.1).

$$m_{MP} = m_{A+MP} - m_{AV} \quad (7.1)$$

Onde:

m_{MP} – massa da MP [g];

m_{A+MP} – massa da autoclave com a MP introduzida [g];

m_{AV} – massa da autoclave vazia [g].

Seguidamente, a autoclave é purgada com N₂, de forma a que seja garantida a inexistência de ar no interior do reator. Posteriormente, pressuriza-se o interior da autoclave com H₂, até atingir o valor de pressão requerido no ensaio. Para o estudo da alteração da atmosfera reacional, pressuriza-se com N₂. De seguida, inicia-se o aquecimento.

O aquecimento da autoclave é realizado por um forno (pré-aquecido a 800°C) que possui um sistema de oscilação que promove a agitação. Possui ainda um controlador digital que possibilita a visualização e controlo da temperatura de aquecimento/arrefecimento do forno (Figura A.II, ANEXO A).

Durante o aquecimento da autoclave e no decorrer do tempo de reação, a pressão (psi) e a temperatura (°C), foram medidas recorrendo a um controlador digital (Figura A.III, ANEXO A), ao qual o *termopar* e o medidor de pressão estão ligados. Foram registados os valores de temperatura e pressão, durante o aquecimento, tempos de ensaio e arrefecimento. O registo dos dados permite traçar um perfil de temperatura e pressão, para cada ensaio.

Na fase final de cada ensaio, o reator é arrefecido em banho de gelo até à temperatura ambiente, para a recolha dos produtos.

Após o arrefecimento, a autoclave é pesada, sendo que de seguida o gás retido no interior da autoclave é libertado. Posteriormente à libertação do gás, pesa-se novamente a autoclave. Os valores de pressão antes e depois da medição do peso da autoclave são anotados. Segue-se a recolha e análise dos produtos obtidos.

7.3 Cálculo do rendimento dos produtos

Antes de um determinado processo ser implementado numa indústria é relevante que se conheça o seu rendimento, isto é, a quantidade de produto que realmente é obtido durante o procedimento, relacionado com o que seria esperado obter teoricamente. Nos subcapítulos seguintes é enunciado detalhadamente o procedimento para obtenção do rendimento da fração gasosa e da fração líquida.

7.3.1 Fração gasosa

Tendo em vista o cálculo do rendimento da fração gasosa, é necessário proceder primeiramente ao cálculo da massa de hidrogénio adicionada inicialmente no interior da autoclave. Em primeiro lugar calcula-se o volume do reator (V_A) e o volume ocupado pela MP no reator (V_{MP}), recorrendo a Equação 7.2 e Equação 7.3.

$$V_A = r_A^2 \times h \times \pi \quad (7.2)$$

$$V_{MP} = r_A^2 \times h_{MP} \times \pi \quad (7.3)$$

Em que:

- V_A – volume do interior da autoclave [mL];
- r_A – raio da autoclave [cm];
- h – altura do corpo da autoclave [cm];
- V_{MP} – volume de matéria-prima [mL];
- h_{MP} – altura da matéria-prima no interior da autoclave [cm].

Obtidas estas duas variáveis, é possível calcular o volume disponível no interior da autoclave, V₁, (Equação 7.4). Através da Equação 7.5 obtém-se o volume que fica retido no interior do indicador de pressão da autoclave – tubo metálico situado na parte superior da autoclave, (V₂).

$$V_1 = V_A - V_{MP} \quad (7.4)$$

$$V_2 = \frac{(P_r \times V_1) - (P_{s/g\acute{a}s\ indicador\ press\~{a}o} \times V_1)}{P_{s/g\acute{a}s\ indicador\ press\~{a}o}} \quad (7.5)$$

Onde:

- V_1 – volume disponível no interior da autoclave [mL];
 V_2 – volume retido no indicador de pressão da autoclave [mL];
 P_r – pressão de recolha com gás no indicador de pressão da autoclave [psi];
 $P_{s/g\acute{a}s\ indicador\ press\~{a}o}$ – pressão de recolha retirando o gás do indicador de pressão [psi].

Seguidamente, a partir da diferença de massa da autoclave antes e após do gás existente no seu interior ser retirado, determina-se a massa do gás gerado na reação (m_1), através da Equação 7.6. De modo a também considerar o gás que estava contido no indicador de pressão da autoclave, antes da pesagem, calculou-se a massa de gás total (m_2). (Equação 7.7)

$$m_1 = m_{A\ c/g\acute{a}s} - m_{A\ s/g\acute{a}s} \quad (7.6)$$

$$m_2 = \frac{(V_A + V_2) \times m_1}{V_A} \quad (7.7)$$

Em que:

- m_1 – massa do gás no interior da autoclave [g];
 $m_{A\ c/g\acute{a}s}$ – massa da autoclave com gás no seu interior [g];
 $m_{A\ s/g\acute{a}s}$ – massa da autoclave sem gás no seu interior [g];
 m_2 – massa de gás total [g].

Posteriormente recorre-se à equação dos gases perfeitos para o cálculo do número de moles adicionadas de H_2 (Equação 7.8), para que de seguida seja possível a determinação da massa de H_2 adicionada inicialmente na autoclave (Equação 7.9).

$$n_{H_2\ adicionado} = \frac{(P_{ensaio} \times 0,07^h) \times (V_1 \times 10^{-3i} + V_2 \times 10^{-3})}{R \times (T_A + 273,15^j)} \quad (7.8)$$

$$m_{H_2\ adicionado} = n_{H_2\ adicionado} \times M_{H_2} \quad (7.9)$$

Onde:

- $n_{H_2\ adicionado}$ – número de moles de H_2 adicionado [mol];
 P_{ensaio} – pressão de ensaio [psi];
 R – constante universal dos gases perfeitos [L.atm.K⁻¹.mol⁻¹];
 T_A – temperatura no interior da autoclave [°C];
 $m_{H_2\ adicionado}$ – massa de hidrogénio adicionada no interior da autoclave [g];
 M_{H_2} – massa molar do H_2 [g/mol].

Assim sendo, é possível calcular a massa da fração gasosa, m_{FG} . (Equação 7.10)

^h Fator de conversão da unidade psi para unidade atm.

ⁱ Fator de conversão da unidade mL para unidade L.

^j Fator de conversão da unidade °C para unidade K.

$$m_{FG} = m_2 - m_{H_2 \text{ adicionado}} \quad (7.10)$$

Nos ensaios realizados para o estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, as Equações 7.8, 7.9 e 7.10 são substituídas pelas Equações 7.11, 7.12 e 7.13, respetivamente.

$$n_{N_2 \text{ adicionado}} = \frac{(P_{\text{ensaio}} \times 0,07) \times (V_1 \times 10^{-3} + V_2 \times 10^{-3})}{R \times (T_A + 273,15)} \quad (7.11)$$

$$m_{N_2 \text{ adicionado}} = n_{N_2 \text{ adicionado}} \times M_{N_2} \quad (7.12)$$

Onde:

$n_{N_2 \text{ adicionado}}$ – número de moles de N_2 adicionado [mol]

$m_{N_2 \text{ adicionado}}$ – massa de azoto adicionada no interior da autoclave [g];

M_{N_2} – massa molar do N_2 [g/mol].

$$m_{FG} = m_2 - m_{N_2 \text{ adicionado}} \quad (7.13)$$

Neste seguimento, a partir da massa da fração gasosa, m_{FG} , é possível calcular o rendimento da fração gasosa, η_{FG} . (Equação 7.14)

$$\eta_{FG} = \frac{m_{FG}}{m_{MP}} \times 100 \quad (7.14)$$

Em que:

m_{FG} – massa da fração gasosa [g];

η_{FG} – rendimento da fração gasosa [%].

7.3.2 Fração líquida

Após todo o gás ter sido removido e ainda antes da abertura da autoclave, procede-se à pesagem da mesma, de forma a que seja possível o cálculo da massa de fração líquida obtida (m_{FL}), recorrendo à Equação 7.15.

$$m_{FL} = m_{A+FL} - m_{AV} \quad (7.15)$$

Onde:

m_{FL} – massa da fração líquida obtida [g];

m_{A+FL} – massa da autoclave com a fração líquida [g].

O rendimento da fração líquida, η_{FL} , é dado pela Equação 7.16.

$$\eta_{FL} = \frac{m_{FL}}{m_{MP}} \times 100 \quad (7.16)$$

Segue-se a recolha da fração líquida para um frasco de vidro, para posterior destilação e análise.

7.4 Caraterização dos produtos líquidos

Os produtos líquidos obtidos, são analisados por cromatografia gasosa, de modo a poderem ser caraterizados e comparados com os combustíveis fósseis. Para poderem ser analisados, estes produtos têm de ser submetidos a uma destilação fracionada para serem separadas as frações mais leves (e que podem ser analisadas por CG).

7.4.1 Destilação e análise da fração líquida

A destilação da fração líquida é uma fase que tem o intuito de separar os compostos da amostra em duas frações. A primeira fração é composta pelo líquido destilado até aos 150°C, sendo que a segunda fração corresponde ao líquido destilado dos 150°C aos 270°C. A primeira fração é incolor e a segunda fração denota um tom amarelado. A razão pela qual só se efetua a destilação até aos 270°C relaciona-se com o facto de se observar a degradação da amostra após esta temperatura, e só os compostos com ponto de ebulição abaixo deste valor poderem ser analisados por CG utilizando o método já implementado.

Primeiramente, o produto líquido gerado a partir do processo de hidrogenação é colocado no destilador manual, mais concretamente num balão volumétrico de 10 mL.

No decorrer da destilação registaram-se continuamente os valores de temperatura e volume de destilado, de modo a traçar, de seguida, curvas de destilação. As curvas de destilação obtidas são, posteriormente, comparadas com as curvas de destilação típicas da gasolina e do gasóleo.

Efetuada as destilações, as frações que daí advêm são analisadas no cromatógrafo *Agilent/HP 6890*, constituído por duas colunas capilares, uma *PONA*, para análise da 1ª fração destilada, e uma *DB-5*, para análise da 2ª fração, um injetor *split/splitless*, e dois detetores *DIC*.

Esta análise tem como objetivo determinar as quantidades de hidrocarbonetos presentes nos produtos líquidos. O cromatógrafo é previamente calibrado (calibração externa), recorrendo a misturas de alcanos, alcenos e compostos aromáticos de composição conhecida. Como resultado, no cromatograma gerado a cada análise, apenas são caracterizados compostos cujo padrão estava presente na mistura injetada durante o procedimento de calibração.

É importante referir que a calibração do cromatógrafo é realizada tendo por base os compostos presentes nos produtos líquidos.

Capítulo 8 – Apresentação e discussão dos resultados obtidos

Nos diversos ensaios realizados foram levados a cabo três estudos distintos, onde foram avaliados vários parâmetros reacionais. O primeiro estudo consistiu na análise do efeito da temperatura na hidrogenação de óleo de peixe. No segundo estudo, averiguou-se o efeito do tempo de reação (TR) no processo de hidrogenação da MP. Por fim, o último estudo teve por objetivo a análise da alteração da atmosfera reacional de reativa (H₂) para inerte (N₂).

Para o estudo do efeito da temperatura realizaram-se quatro ensaios, onde se fez variar o valor da temperatura de reação (380°C, 400°C, 420°C e 450°C). Os valores de pressão inicial e tempo de reação foram fixados em 6 bar e 30 minutos, respetivamente. Importa mencionar que a pressão estabelecida para cada ensaio corresponde à pressão de hidrogénio injetada na autoclave imediatamente antes do início da reação (no caso dos ensaios efetuados para o estudo da alteração da atmosfera reacional, esta pressão corresponde à pressão de azoto inserida no interior da autoclave). No caso do estudo do efeito do tempo de reação efetuaram-se ensaios, nos quais foram testados os tempos de reação 0, 15, 30 e 60 minutos. Nestes ensaios a temperatura manteve-se a 400°C e a pressão nos 6 bar. No estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, foram executados três ensaios, onde se fez variar a temperatura de reação (400°C, 420°C e 450°C), mas com a utilização de azoto em detrimento do hidrogénio, mantendo-se constantes a pressão e o TR – 6 bar e 30 minutos, respetivamente.

Na Tabela 8.1 estão expressos os valores de temperatura média (°C) e pressão média (bar) da autoclave durante os diversos ensaios e a velocidade de aquecimento (°C/min) até ser atingido o valor de temperatura pretendido.

Tabela 8.1 – Valores de temperatura média, e pressão média da autoclave no decorrer do ensaio, e velocidade de aquecimento da autoclave até à temperatura desejada para cada ensaio ser atingida.

Nº Ensaio	Nome	Tmédia (°C)	Pmédia (bar)	Velocidade de aquecimento (°C/min)
1	380_30_6	381,29	20,13	20,17
2	400_30_6	401,42	27,73	17,64
3	420_30_6	421,73	38,34	22,33
4	400_15_6	402,38	23,31	21,11
5	400_60_6	400,38	33,35	21,28
6	400_0_6	400,00	15,86	20,00
7	400_0_6b	400,00	15,86	20,11
8	450_30_6	441,10	65,67	19,64
9	400_30_6P	402,42	27,73	17,09
10	420_30_6P	419,94	37,39	19,85
11	450_30_6P	436,58	65,28	17,67

Pela observação da Tabela 8.1 é possível afirmar que, com o aumento da temperatura, a pressão no interior da autoclave também aumenta. Os valores da velocidade de aquecimento, em média para cada ensaio, são relativamente baixos – aproximadamente 20 °C/min. De denotar que a velocidade de aquecimento não é linear. Em cada subcapítulo seguinte, será apresentado um gráfico (referente a um ensaio) que demonstre a evolução da temperatura e pressão, no interior da autoclave, durante todo o ensaio – aquecimento, tempo de reação e arrefecimento.

Importa mencionar que o ensaio 400_0_6b foi uma repetição realizada ao ensaio 400_0_6 e conclui-se que os valores obtidos eram reprodutíveis.

A soma dos rendimentos mássicos das duas frações foi em certos casos, superior a 100%. No entanto, nos restantes ensaios constatou-se que a soma dos rendimentos mássicos das duas frações, era inferior a 100%. Esta situação é justificável pela manipulação dos produtos gasosos e líquidos, o que pode provocar perdas em ambos, acabando por se traduzir numa diminuição dos seus rendimentos. Nos casos em que se verificou uma soma de rendimentos superior a 100%, a situação poderá ser explicada pela existência de erros no método de cálculo usado, mais concretamente no aparelho de medida.

Dada a quantidade reduzida de gás formado no interior da autoclave, tornou-se inexecutável a captura deste para análise da sua composição. Não obstante, é expectável, de acordo com o encontrado na literatura, que a fração gasosa obtida seja composta principalmente por CO, CO₂ e hidrocarbonetos (C_nH_m). (Pinto, et al., 2012; Perego & Ricci, 2012) Assim sendo, também não foi possível o cálculo do consumo de hidrogénio, durante o processo de hidrogenação.

Foram efetuadas destilações dos produtos líquidos obtidos, com o intuito de adquirir mais informações acerca da conversão de triglicerídeos presentes no óleo de peixe em hidrocarbonetos, e da composição do produto líquido final. A fração total de produto destilado para os três estudos variou entre 14,5% (v/v) e 76,0% (v/v). As duas frações obtidas a partir da destilação foram posteriormente, caracterizadas por cromatografia gasosa, no entanto, só foram identificados parte dos compostos. Desta forma, os valores enunciados no Capítulo 8 são referentes a uma percentagem relativa dos compostos quantificados na fração destilada. Importa mencionar que a fração não destilada corresponde a óleo que não foi convertido ou a produtos de hidrogenação/pirólise de elevado peso molecular.

Nas frações líquidas analisadas não se verificou a presença de triglicerídeos, ácidos gordos livres e compostos oxigenados, pelo que poderá indicar que a conversão em hidrocarbonetos deverá ter ocorrido na totalidade. No caso de se analisar uma 3^a fração líquida, existiria a possibilidade de serem encontrados triglicerídeos (devido a apresentarem cadeias carbónicas mais longas).

Em dois dos ensaios realizados (450_30_6 e 450_30_6P) verificou-se a formação de sólidos no fundo da autoclave, porém, estes não foram analisados.

Na Tabela 8.2 estão apresentados todos os ensaios realizados para os três estudos, bem como as suas condições experimentais: massa de óleo de peixe inserida no interior da autoclave (g), temperatura de reação (°C), pressão inicial (bar) e TR (minutos).

Tabela 8.2 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios.

	Nome do ensaio	Massa de óleo de peixe (g)	Temperatura de reação (°C)	Pressão inicial (bar)	Tempo de reação (min)
Estudo do efeito da Temperatura	380_30_6	20,0	380	6	30
	400_30_6	20,1	400	6	30
	420_30_6	20,1	420	6	30
	450_30_6	20,1	450	6	30
Estudo do efeito do TR	400_0_6	20,0	400	6	0
	400_15_6	20,0	400	6	15
	400_30_6	20,1	400	6	30
	400_60_6	20,0	400	6	60
Estudo do efeito da alteração da Atmosfera Reacional	400_30_6P	20,0	400	6	30
	420_30_6P	20,2	420	6	30
	450_30_6P	20,2	450	6	30

8.1 Estudo do efeito da temperatura

De forma a perceber a influência que a variação da temperatura tem no rendimento e composição dos produtos líquidos (obtidos por hidrogenação), efetuaram-se quatro ensaios que se encontram apresentados na Tabela 8.2. Todos os parâmetros reacionais, à exceção da temperatura, permaneceram inalterados: massa do óleo de peixe inserida na autoclave (g), pressão inicial (bar) e tempo de reação (minutos).

Na Figura 8.1 encontra-se apresentado um gráfico que demonstra a evolução da temperatura e pressão durante o aquecimento (de $t = 0$ min a $t = 22$ min), tempo de reação (de $t = 22$ min a $t = 52$ min) e arrefecimento (de $t = 52$ min a $t = 57$ min), para o ensaio 400_30_6. A linha de tendência para os restantes ensaios efetuados, para este estudo, é a mesma que a verificada neste gráfico representativo.

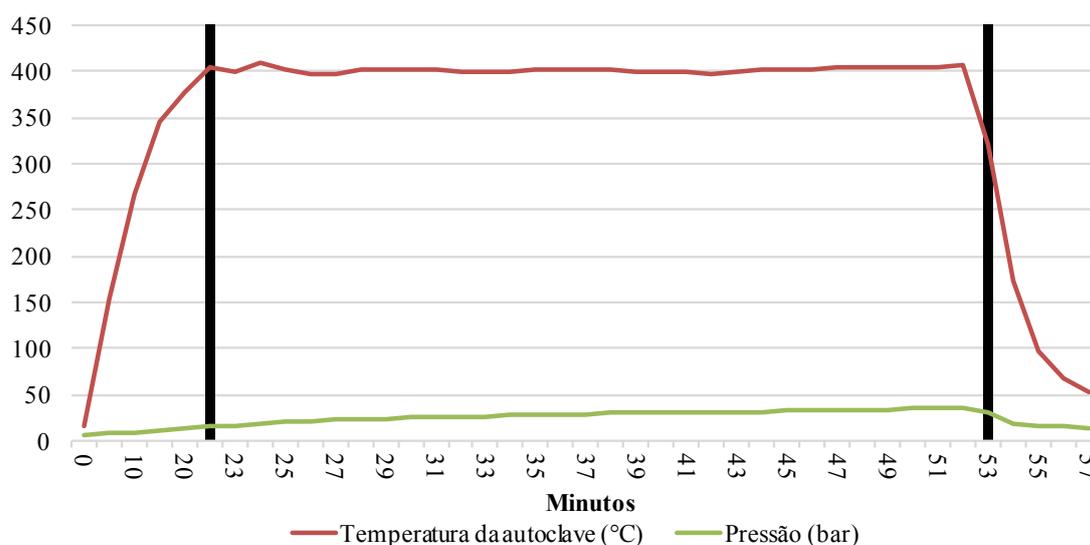


Figura 8.1 – Evolução da temperatura e pressão, durante a fase de aquecimento [0 ; 22[min, tempo de reação [22 ; 52[min e arrefecimento [52 ; 57] min, no ensaio 400_30_6.

É possível constatar pela observação da Figura 8.1 que a pressão, desde o aquecimento até ao final do tempo de reação, vai aumentando progressivamente, situação esta justificável pelo aumento da temperatura que promove a passagem dos compostos para a fase gasosa. Assim que a temperatura desejada no ensaio é atingida, e até que seja findado o tempo reacional (30 minutos), a temperatura apresenta pequenas variações em redor dos 400°C. Ainda durante o tempo em que ocorre a reação de hidrogenação, também se dá a formação de produtos gasosos causado pela quebra de ligações químicas, que conseqüentemente origina compostos mais leves. Já na fase de arrefecimento, tanto a temperatura como a pressão sofrem uma descida imediata.

Nos subcapítulos subsequentes serão apresentados gráficos representativos do rendimento mássico dos produtos, curvas de destilação e ainda da composição química da fração líquida.

8.1.1 Rendimento mássico dos produtos

Os rendimentos mássicos da fase líquida e da fase gasosa, obtidos para os quatro ensaios realizados para este estudo, encontram-se representados no gráfico da Figura 8.2.

Importa referir novamente que a soma dos rendimentos mássicos, líquido e gasoso, mostrou-se sempre superior a 100% (neste estudo). Tal situação ocorreu devido a erros no método de cálculo utilizado, mais concretamente no aparelho de medida.

Os rendimentos da fase líquida obtidos nas reações às temperaturas mais baixas testadas, 380°C e 400°C, foram bastante elevados – 100% (m/m) e 97,5% (m/m). Albardeiro, para estas mesmas temperaturas, utilizando uma MP de origem animal (aves), obteve rendimentos da fase líquida de 86,7% (m/m) e 82,0% (m/m), respetivamente. Bezergianni et al. verificou um rendimento de 75,0% (m/m) para uma temperatura de 370°C, utilizando óleo alimentar usado como MP. (Bezergianni, Dimitriadis, Sfetsas, & Kalogianni, 2010). Quando a temperatura da reação foi aumentada para os 420°C e para os 450°C, foram obtidos rendimentos ligeiramente inferiores (92,8% (m/m) e 84,1% (m/m)). Para ensaios a 430°C, Albardeiro quantificou 72,7% (m/m) de rendimento da fase líquida. (Albardeiro, 2015)

Neste seguimento, no que toca aos rendimentos mássicos da fase gasosa, nomeadamente para os ensaios cujas temperaturas foram mais baixas, verificaram-se valores como 0,15% (380°C) e 3,5% (400°C). Para os ensaios a 420°C e 450°C, obtiveram-se os rendimentos gasosos mais elevados, 7,5% (m/m) e 17,1% (m/m), respetivamente. No entanto, Albardeiro obteve rendimentos mássicos gasosos um pouco mais elevados: 13,6% (380°C), 17,5% (400°C) e 26,2% (430°C).

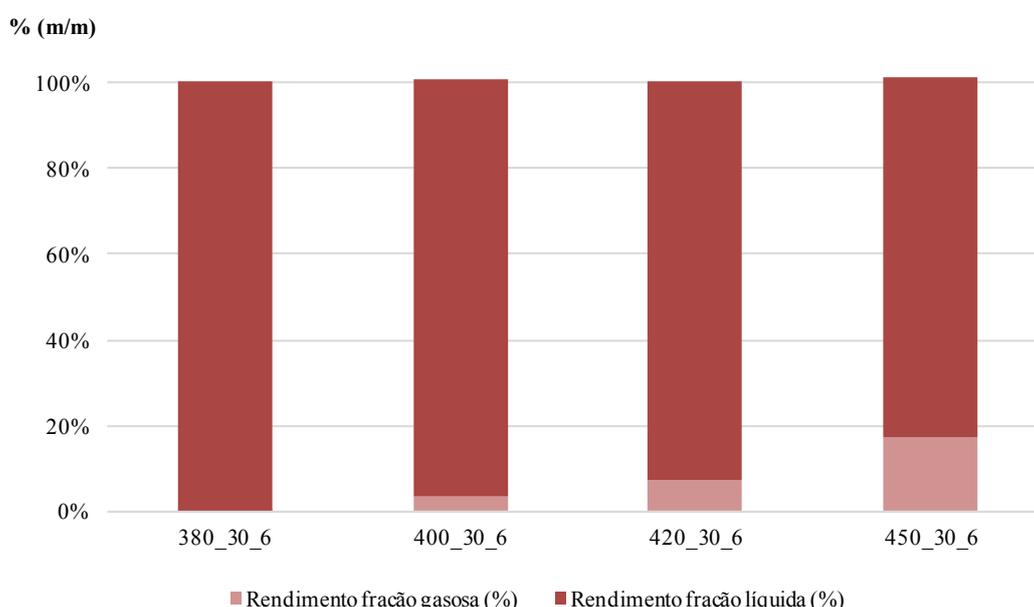


Figura 8.2 – Efeito da temperatura no rendimento mássico dos produtos líquidos e gasosos. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.

Desta forma, a linha de tendência verificada na Figura 8.2 aponta para que quanto mais elevadas forem as temperaturas do ensaio, maiores serão os rendimentos dos produtos gasosos e, conseqüentemente, menores serão os rendimentos dos produtos líquidos. Isto porque, a elevadas temperaturas, ocorre um favorecimento das reações de *cracking* – quebra de ligações entre átomos de carbono – impulsionando a formação de hidrocarbonetos mais leves e produtos gasosos. (Pinto, et al., 2012)

Foi também observado que a temperaturas muito baixas, as reações de *cracking* não são favorecidas (não ocorrem em número suficiente), o que gera reduzidas quantidades de hidrocarbonetos leves. Desta forma, baixas temperaturas não parecem ser mais adequadas.

8.1.2 Curvas de destilação

A destilação da fase líquida foi realizada apenas para três das temperaturas estudadas: 400°C (ensaio 400_30_6), 420°C (ensaio 420_30_6) e 450°C (ensaio 450_30_6). Tornou-se impossível a destilação do produto final do ensaio executado a 380°C, devido à elevada viscosidade que apresentava.

Como referido previamente, da destilação do produto líquido final, de cada ensaio, advêm duas frações: a 1ª fração – obtida dos 0°C aos 150°C, e a 2ª fração – gerada dos 150°C aos 270°C. O produto líquido restante denomina-se por resíduo, uma vez que não se pode dar continuidade à destilação assim que os

270°C são atingidos. A 1ª fração contém compostos mais leves (mais voláteis), ou seja, com pontos de ebulição mais reduzidos. Já a 2ª fração possui compostos mais pesados (com pontos de ebulição superiores).

Na Figura 8.3 é apresentado um gráfico com a percentagem obtida para cada fração destilada, bem como de resíduo, para cada um dos três ensaios.

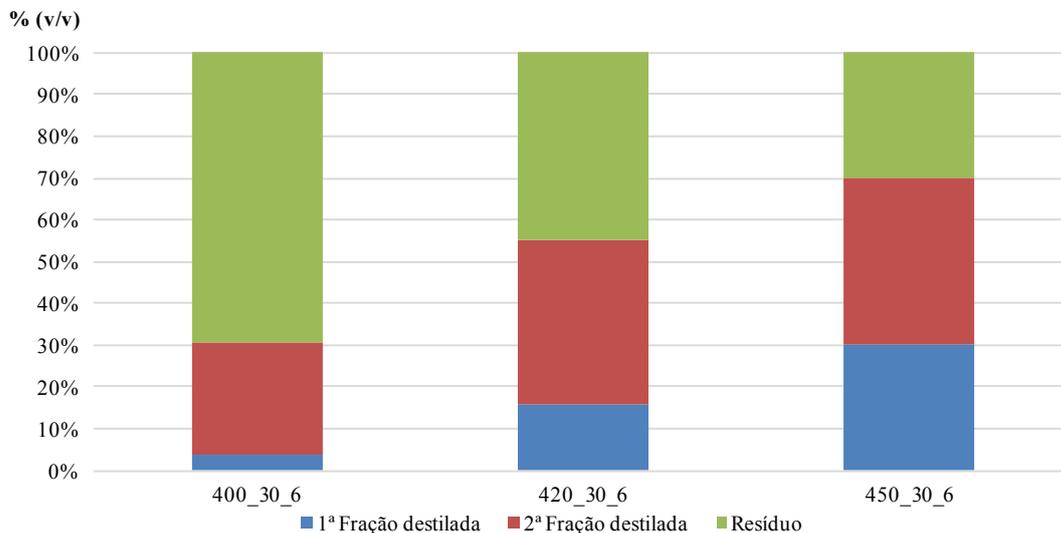


Figura 8.3 – Percentagens de 1ª fração destilada, 2ª fração destilada e resíduo, obtidas para os ensaios efetuados a 400°C, 420°C e 450°C. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.

Pode constatar-se a partir da Figura 8.3, que o ensaio realizado a 400°C é o que apresenta uma menor percentagem de 1ª fração destilada, 4,0% (v/v). É também o ensaio, que possui uma menor quantidade de 2ª fração destilada, 26,5% (v/v). Não obstante, ficou clara a existência de compostos muito pesados que não foram passíveis de destilação até aos 270°C.

No caso do ensaio executado a 420°C, as percentagens de 1ª e 2ª fração obtidas são de 16,0% (v/v) e 39,0% (v/v), respetivamente. Em comparação com o ensaio realizado a 400°C, já se denota uma diferença significativa na percentagem total destilada.

Para o ensaio efetivado a 450°C, alcançou-se percentagens de 1ª e 2ª fração muito semelhantes, 30,0% (v/v) e 40,0% (v/v), respetivamente. De salientar que em todas as destilações efetuadas para este estudo, a percentagem de 2ª fração foi sempre superior à de 1ª fração, o que é indicativo da existência de uma maior percentagem de compostos mais pesados, do que de compostos leves. Assim, verifica-se que quanto mais elevada a temperatura do ensaio, mais quantidade de produto líquido é destilada, e por sua vez, menor será a quantidade de resíduo gerado.

Com o intuito de perceber qual dos três ensaios possui mais semelhanças com os combustíveis convencionais, traçou-se um gráfico com as curvas de destilação de cada ensaio, e ainda com as curvas de destilação típicas do gasóleo e da gasolina (Figura 8.4).

Pela Figura 8.4, pode-se observar que, os ensaios com maior percentagem total de destilado são os ensaios cujas temperaturas de reação foram 420°C e 450°C, com 55,0% (v/v) e 70,0% (v/v), respetivamente. São também estes dois ensaios que se enquadram mais nas características das curvas de destilação típicas da gasolina e do gasóleo. Esta conformidade indica que a composição dos produtos líquidos obtidos nestes dois ensaios são as mais próximas dos combustíveis convencionais, mais concretamente do gasóleo.

No ensaio a 400°C, a percentagem de destilado foi reduzida, cerca de 30,5% (v/v), mostrando novamente que, o produto líquido obtido neste ensaio, continha uma elevada quantidade de compostos pesados, impossíveis de destilar até aos 270°C.

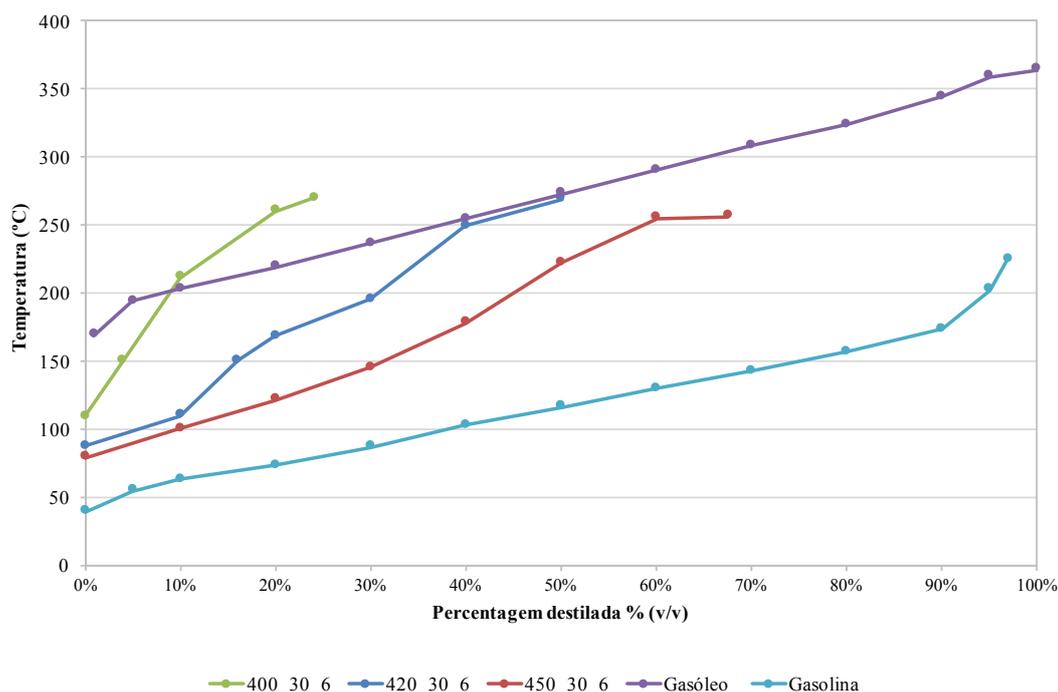


Figura 8.4 – Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da temperatura, com as curvas de destilação do gasóleo e da gasolina. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.

8.1.3 Caracterização da fase líquida

Após a análise cromatográfica e posterior quantificação dos compostos líquidos identificados, procedeu-se ao agrupamento destes em alcanos, alcenos e compostos aromáticos. Foi verificado na análise dos produtos líquidos que não ocorreu formação de *iso*-alcanos (*iso*-parafinas) durante os diversos ensaios.

Os alcenos identificados, neste estudo, encontram-se entre a gama n -C₆ (n -hexeno) e n -C₁₉ (n -nonadeceno). O gráfico representativo da percentagem volumétrica relativa à gama de n -alcenos obtidos, encontra-se na Figura B.I, ANEXO B. Os compostos aromáticos obtidos foram o benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-xileno, *o*-xileno e mesitileno, cujas percentagem volumétricas se encontram representadas na Figura B.II, ANEXO B.

Na Figura 8.5 encontra-se apresentada a composição volumétrica relativa em compostos aromáticos, alcanos e alcenos, presentes na fase líquida.

Para a temperatura de 400°C, observou-se a menor formação de alcanos, cerca de 7,0% (v/v), o que está em concordância com o referido previamente, uma vez que a temperatura ao revelar-se baixa, levou à formação de hidrocarbonetos mais pesados, que podem não ter sido identificados.

No caso dos ensaios realizados a 420°C e a 450°C, a linha de tendência verificada é semelhante, isto é, a composição em alcanos vai aumentando com o incremento da temperatura, apresentando valores totais (inclui alcanos lineares e alcanos cíclicos) de 16,2% (v/v) e 22,7% (v/v), respetivamente. Este fenómeno é fundamentável pelo facto de o aumento da temperatura proporcionar o favorecimento de reações de saturação, ao mesmo tempo que também são favorecidas as reações de *cracking* – os alcanos de cadeias mais extensas dão origem a alcanos mais leves e de cadeias mais curtas.

No que diz respeito aos alcenos, as suas concentrações também se intensificaram com o aumento da temperatura. No entanto, comparativamente aos alcanos, os alcenos, apenas revelaram pequenas variações de percentagens de conversão com o incremento da temperatura – entre 1,9% (v/v) e 4,6% (v/v).

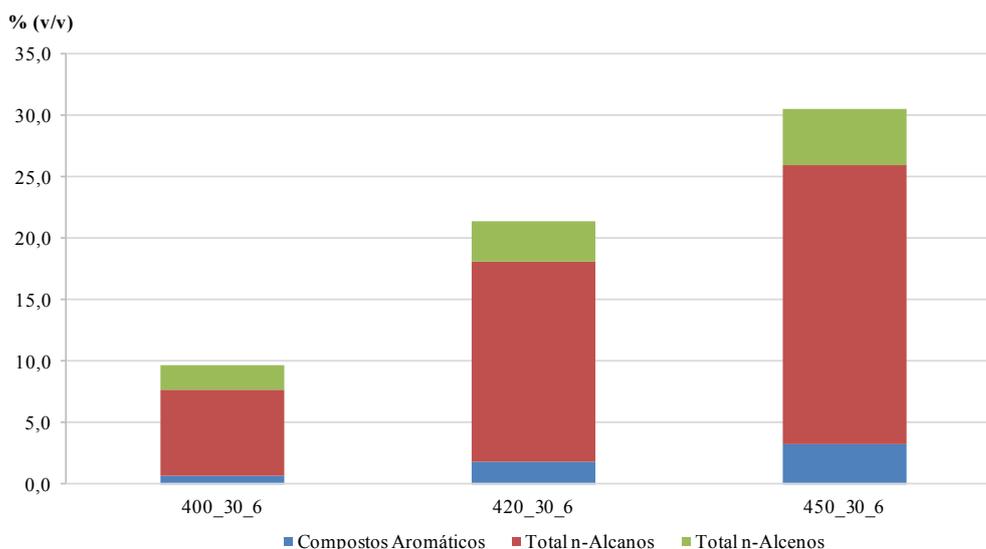


Figura 8.5 – Composição volumétrica relativa em Compostos Aromáticos, *n*-Alcanos e *n*-Alcenos, na fase líquida resultante do estudo do efeito da temperatura. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.

Relativamente aos compostos aromáticos a situação verificada mostrou-se tendencialmente semelhante às apuradas para os restantes compostos, sendo que para o ensaio a 400°C se obteve uma percentagem relativamente reduzida, cerca de 0,7% (v/v). Nos ensaios a 420°C e a 450°C, verificaram-se concentrações na ordem dos 1,8% (v/v) e os 3,3% (v/v), respetivamente.

Na Figura 8.6 encontra-se um gráfico com concentrações de *n*-alcanos presentes nos produtos líquidos. Como é possível denotar, a maior concentração de *n*-alcanos para as três temperaturas testadas, situa-se entre *n*-C₅ (*n*-pentano) e *n*-C₁₅ (*n*-pentadecano), sendo que dentro deste intervalo os que apresentam concentrações mais abundantes são os *n*-alcanos de cadeias de carbono mais curtas, nomeadamente entre o *n*-C₇ (*n*-heptano) e o *n*-C₉ (*n*-nonano).

A literatura consultada mostra-se concordante com o verificado, uma vez que o aumento da temperatura possibilita um incremento no rendimento dos compostos entre *n*-C₅ e *n*-C₁₁ (*n*-undecano), dado que as reações de *cracking* são mais extensas quanto mais elevada for a temperatura de reação. (Bezergianni, Dimitriadis, Sfetsas, & Kalogianni, 2010)

É importante referenciar que de acordo com a análise efetuada, previamente, à MP (Tabela 7.1), o ácido gordo, presente no óleo de peixe, com um menor número de átomos de carbono é o C14:0, portanto, a formação de hidrocarbonetos de menor número de carbonos do que este, poderá dever-se a reações de *cracking*.

Na Tabela 7.1 é também possível verificar que a MP é maioritariamente composta por ácidos gordos C16:0 e C18:1 – 15,0% (m/m) e 21,7% (m/m), respetivamente – o que consequentemente, através de reações de descarboxilação/descarbonização, origina hidrocarbonetos *n*-C₁₅ e *n*-C₁₇ (*n*-heptadecano), sendo que a presença deste último, juntamente com *n*-C₁₈ (*n*-octadecano) podem ser decisivos na escolha de um biocombustível substituto para o combustível convencional. (Pinto, et al., 2012)

Efetuada uma análise mais pormenorizada, para o ensaio realizado a menor temperatura (400°C), verificou-se uma maior conversão em *n*-C₁₅, aproximadamente 1,1% (v/v), o que indica que a esta temperatura as reações de descarboxilação e descarbonização revelaram-se mais extensas do que as reações de hidroxidação, o que levou à perda de um átomo de carbono. Para esta mesma temperatura o *n*-alcano com menor formação foi *n*-C₁₉ (*n*-nonadecano), apresentando um valor quase residual 0,0026% (v/v).

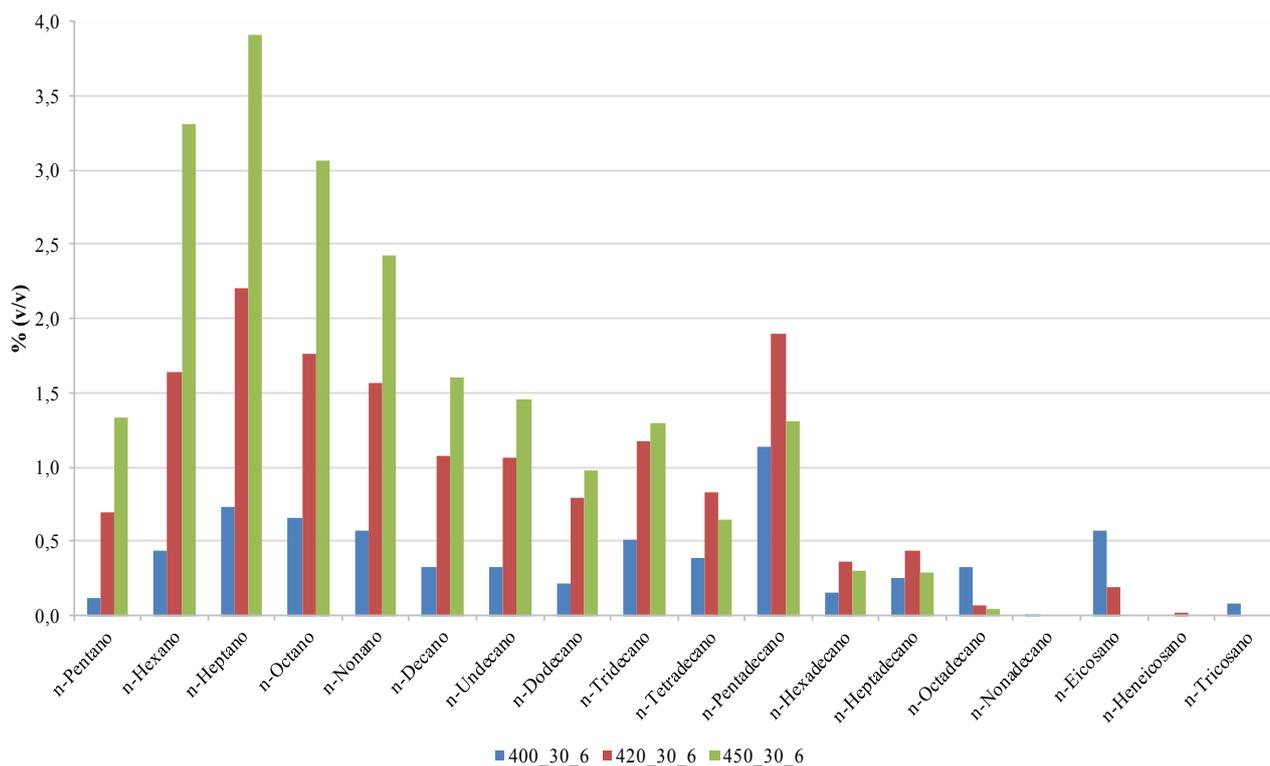


Figura 8.6 – Percentagem volumétrica relativa de n-Alcanos, obtida para o estudo do efeito de temperatura.

Nos ensaios ocorridos a 420°C e a 450°C, as maiores concentrações foram verificadas em *n*-C₇ (*n*-heptano), apresentando valores de rendimentos de conversão de 2,2% (v/v) e 3,9% (v/v), respetivamente.

Para temperaturas mais elevadas observou-se uma maior formação de *n*-C₁₇ quando comparado a *n*-C₁₈ o que revela que as reações de descarboxilação e descarbonização foram novamente mais extensas do que as de hidrodessoxigenação, provocando a perda de um átomo de carbono, uma vez que *n*-C₁₇ foi obtido a partir de ácidos gordos com número par de carbonos. (Perego & Ricci, 2012)

De salientar que a temperatura para a qual se formaram mais alcanos entre *n*-C₁₅ e *n*-C₁₇ foi 420°C. No entanto, para a formação de *n*-C₁₈ a temperatura que se revelou mais benéfica foi a mais baixa, 400°C.

Relativamente aos *n*-alcanos de cadeias de átomos de carbono mais extensas, mais precisamente *n*-C₁₉, *n*-C₂₁ (*n*-heneicosano) e *n*-C₂₂ (*n*-docosano), para as temperaturas 400°C e 420°C verificam-se percentagens de conversão muito baixas, derivado possivelmente às reações de *cracking*. No entanto, para as mesmas temperaturas (400°C e 420°C), as percentagens de conversão em *n*-C₂₀ (*n*-eicosano) são ligeiramente superiores – 0,6% (v/v) e 0,2% (v/v), respetivamente. Para a temperatura de 450°C a presença destes *n*-alcanos mostrou-se nula.

Bovornseripatai et al., utilizando como MP gordura animal (galinha), para uma temperatura reacional de 325°C e um tempo reacional variável entre 120 e 360 minutos, obtiveram maioritariamente *n*-C₁₅ e *n*-C₁₇, com rendimentos de conversão de 12,4-14,9% (v/v) e 30,5-37,0% (v/v), respetivamente. Os valores apresentados pelos autores são bastante superiores aos verificados no presente estudo. Não obstante, Albardeiro, utilizando gordura animal (aves) como MP, e temperaturas de 380°C, 400°C e 430°C, quantificou rendimentos de conversão em *n*-C₁₅ e *n*-C₁₇, variantes entre 1,3-1,4% (v/v) e 0,4-0,6% (v/v), valores estes semelhantes aos verificados no presente estudo para temperaturas um pouco mais elevadas (400°C, 420°C e 450°C) – *n*-C₁₅ apresenta uma percentagem de conversão entre 1,1% (v/v) e 1,9% (v/v) e *n*-C₁₇ uma percentagem de conversão variável entre 0,3% (v/v) e 0,4% (v/v). (Bovornseripatai, Jongpatiwut, Osuwan, & Butnark, 2012; Albardeiro, 2015)

8.2 Estudo do efeito do tempo de reação

De forma a estudar o efeito da variação do tempo reacional no processo de hidrogenação, foram levados a cabo quatro ensaios, cujos parâmetros reacionais se encontram indicados na Tabela 8.2.

Nos ensaios realizados testaram-se como tempos de reação: 0 minutos (ensaio 400_0_6), 15 minutos (ensaio 400_15_6), 30 minutos (ensaio 400_30_6) e 60 minutos (ensaio 400_60_6). Os restantes parâmetros do processo de hidrogenação, foram mantidos constantes – temperatura (400°C), pressão inicial de hidrogénio (6 bar), e a quantidade de MP introduzida no interior da autoclave (20,0 g).

Nos subcapítulos que se seguem serão apresentados e discutidos gráficos no âmbito dos rendimentos mássicos dos produtos (líquido e gasoso), curvas de destilação, e ainda composição química da fração líquida.

8.2.1 Rendimento mássico dos produtos

Os rendimentos mássicos de ambas as fases, líquida e gasosa, obtidos para os ensaios efetuados, estão reunidos no gráfico da Figura 8.7.

Como observado no estudo do efeito da temperatura, também aqui se demonstrou que a soma dos rendimentos mássicos de ambas as fases, em certos ensaios, foi superior a 100%. Como referido no subcapítulo 8.1.1, esta situação poderá dever-se a erros no método numérico utilizado, mais especificamente no aparelho de medida.

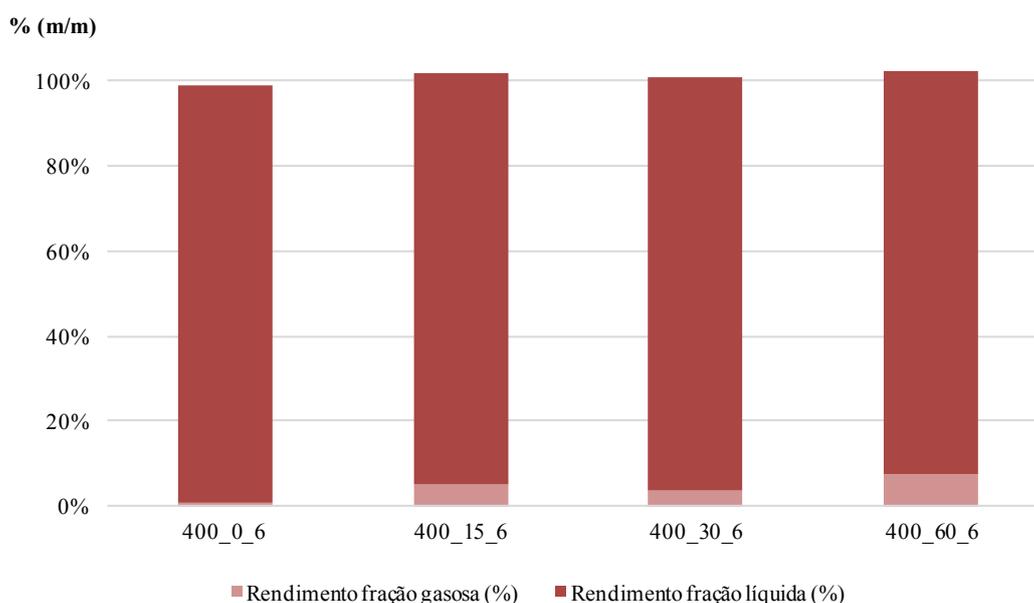


Figura 8.7 – Efeito do tempo de reação nos rendimentos mássicos dos produtos líquidos e gasosos. Temperatura = 400°C; Pressão = 6 bar.

Como se pode verificar pela Figura 8.7, o rendimento mássico da fração líquida apresenta uma tendência de diminuição à medida que o tempo de reação vai aumentando. Desta forma, para o menor tempo de reação, onde o aquecimento apenas foi concretizado até à temperatura desejada no ensaio (TR = 0 minutos), o rendimento líquido foi o mais elevado, atingindo os 98,5% (m/m). Quando o tempo de reação foi de 15 minutos (400_15_6), o rendimento da fase líquida foi ligeiramente inferior ao verificado no ensaio a 0 minutos, 97,0% (m/m). Para o tempo de reação mais extenso – 60 minutos – verificou-se um rendimento líquido mais reduzido, 95,0% (m/m).

Albardeiro, para um TR de 0, 15, 30 e 60 minutos, utilizando 380°C como temperatura de reação, e uma pressão inicial de hidrogénio de cerca de 5 bar, obteve valores de rendimentos líquidos ligeiramente inferiores, 95,6% (m/m), 86,7% (m/m), 82,0% (m/m) e 77,7% (m/m), respetivamente.

Neste seguimento, no que diz respeito aos rendimentos mássicos referentes à fração gasosa, à medida que o tempo de residência da MP no reator aumentou, mais elevados estes se tornaram. Para os ensaios com TR mais reduzidos, os rendimentos mássicos da fase gasosa foram de 0,7% (0 minutos) e de 4,9% (15 minutos). Para o tempo de reação mais elevado, 60 minutos, o rendimento gasoso foi de 7,5% (m/m).

Estes resultados, estão em concordância com a literatura consultada. Pinto et al., verificou utilizando como MP óleo de colza, que quanto maior o tempo de residência desta no reator, maiores e mais extensas eram as reações de *cracking*, pelo que consequentemente, haveria uma maior formação de compostos gasosos, dando também origem a hidrocarbonetos mais pequenos e leves. (Pinto, et al., 2012)

8.2.2 Curvas de destilação

Para o estudo do efeito do tempo de reação, no processo de hidrogenação, também foram levadas a cabo destilações dos produtos líquidos obtidos. Foram efetuadas destilações para os seguintes ensaios: 400_0_6 (TR = 0 minutos), 400_15_6 (TR = 15 minutos), 400_30_6 (TR = 30 minutos) e ainda para 400_60_6 (TR = 60 minutos).

Na Figura 8.8 são apresentados, para cada ensaio, os valores de percentagem obtida em cada fração destilada, bem como de resíduo.

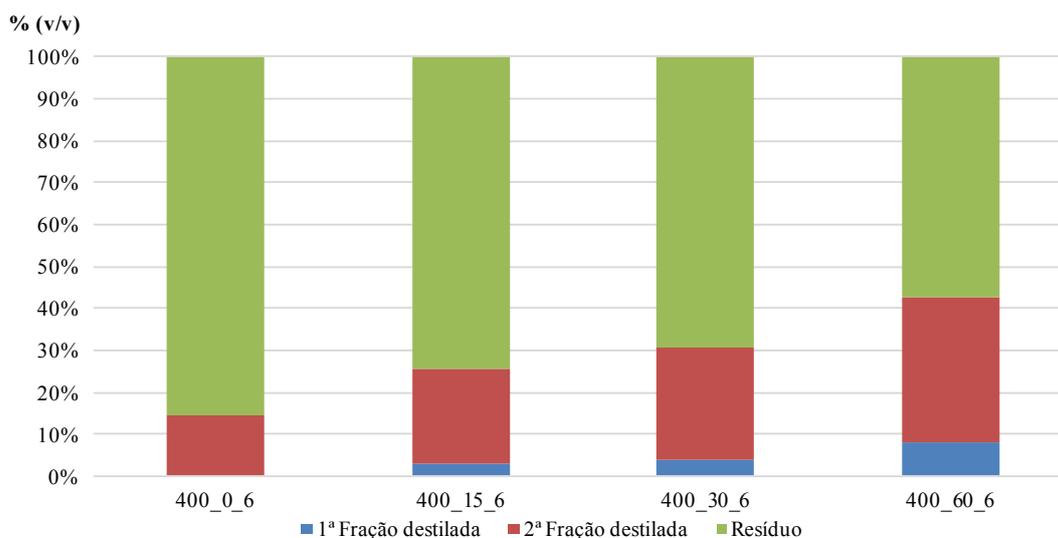


Figura 8.8 – Percentagens de 1ª fração destilada, 2ª fração destilada e resíduo, obtidas para os ensaios efetuados a 0 min, 15 min, 30 min e 60 min. Temperatura = 400°C; Pressão = 6 bar.

Pode verificar-se a partir da análise da Figura 8.8, que o ensaio que ocorreu a 0 minutos obteve uma percentagem nula de 1ª fração destilada. Foi também neste ensaio, cuja percentagem de 2ª fração destilada foi menor, 14,5% (v/v). Assim, é possível constatar que a amostra contém uma elevada quantidade de compostos pesados na sua composição, cuja destilação não foi possível até aos 270°C. Esta situação poderá ter ocorrido porque, com um tempo de reação tão reduzido – 0 minutos – poderão não se ter dado reações de *cracking* suficientes, o que impossibilita a existência de compostos mais leves – com temperaturas de ebulição menores.

No ensaio cuja duração foi de 15 minutos, já foi possível denotar uma melhoria nas percentagens destiladas – 3,0% (v/v) de 1ª fração destilada e 22,5% (v/v) de 2ª fração. Para o ensaio realizado a 30 minutos as percentagens de 1ª e 2ª fração foram de 4,0% (v/v) e 26,5% (v/v), respetivamente. Neste ensaio é novamente verificada, uma percentagem de 2ª fração bastante superior à de 1ª fração, o que

significa que no produto líquido obtido, existem mais compostos pesados (maior ponto de ebulição – menos voláteis) do que de compostos leves (menor ponto de ebulição – mais voláteis).

O ensaio a 60 minutos foi o que apresentou percentagens destiladas maiores – quanto maior o TR, mais elevadas são as percentagens de produto líquido destilado, e menores as quantidades de resíduo gerado – sendo que, de 1ª fração apresenta 8,0% (v/v) e de 2ª fração 34,5% (v/v).

Assim, pela Figura 8.9 pode ser verificado que o produto líquido final obtido no ensaio 400_60_6 é o que apresenta uma maior quantidade de destilado, 42,5% (v/v). Os ensaios realizados a 15 e a 30 minutos têm percentagens totais destiladas muito semelhantes, 25,5% (v/v) e 30,5% (v/v).

De modo a tomar conhecimento de qual dos quatro produtos líquidos finais poderá possuir características mais próximas aos combustíveis convencionais, traçou-se o gráfico da Figura 8.9.

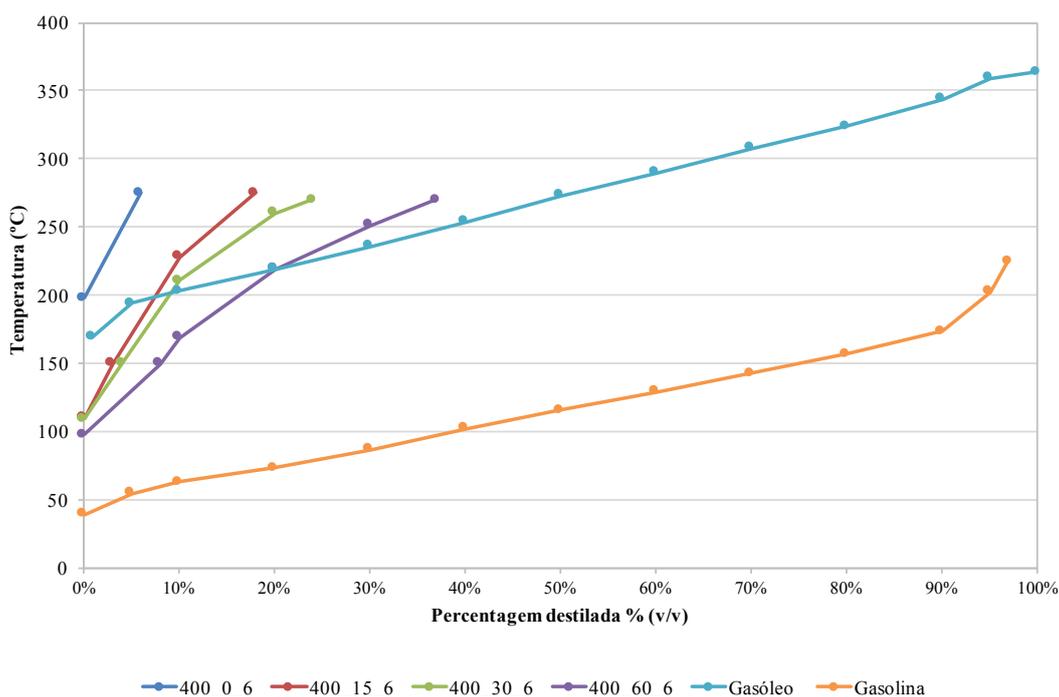


Figura 8.9 – Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito do tempo de reação, com as curvas de destilação do gasóleo e da gasolina. Temperatura = 400°C; Pressão = 6 bar.

Neste seguimento, efetuando uma comparação com as curvas típicas do gasóleo e da gasolina, nenhuma das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos neste estudo (efeito do tempo de reação), se aproximou aos combustíveis convencionais – principalmente após ultrapassados os 200°C da destilação (Figura 8.9). Não obstante, até à temperatura de destilação de 200°C, os ensaios cujos produtos líquidos apresentaram mais semelhanças com os combustíveis convencionais – mais concretamente o gasóleo – seriam: 400_15_6 (15 minutos), 400_30_6 (30 minutos) e o 400_60_6 (60 minutos).

8.2.3 Caraterização da fase líquida

Posteriormente à análise dos produtos líquidos destilados e subsequente quantificação dos compostos líquidos identificados, efetuou-se a separação dos hidrocarbonetos em três grupos: alcanos, alkenos e compostos aromáticos. Uma vez mais, ficou comprovada a inexistência de *iso*-alcanos nos produtos líquidos dos quatro ensaios realizados, o que fornece a informação de que o processo de isomeração não deverá ter ocorrido.

Os *n*-alcenos identificados, encontram-se na gama entre *n*-C₆ e *n*-C₁₉. A percentagem volumétrica relativa à gama de *n*-alcenos obtidos, encontra-se na Figura B.III, ANEXO B. No que se refere aos compostos aromáticos, foram obtidos compostos como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-xileno, o-xileno e mesitileno, cujas percentagem volumétricas se encontram representadas na Figura B.IV, ANEXO B.

Na Figura 8.10 consta a composição volumétrica relativa em compostos aromáticos, *n*-alcanos e *n*-alcenos, para cada um dos ensaios realizados.

Neste seguimento, pela análise da Figura 8.10 é possível verificar que para o tempo de reação de 0 minutos, a formação de alcanos foi inferior à verificada nos restantes ensaios, onde os tempos de reação utilizados foram superiores – cerca de 2,5% (v/v). Este valor reduzido deve-se ao curto tempo de reação, que proporcionou uma baixa ocorrência de reações de *cracking*, o que consequentemente poderá ter ocasionado uma menor conversão em alcanos e outros compostos. Ainda para este tempo de reação, a conversão em *n*-alcenos e compostos aromáticos foi de 1,1% (v/v) e 0,1% (v/v), respetivamente.

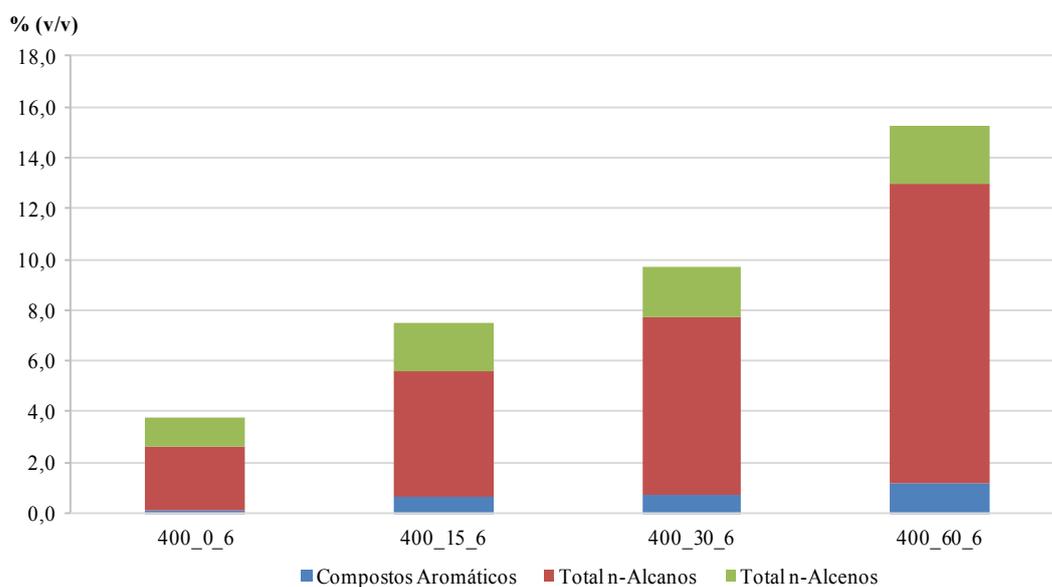


Figura 8.10 – Composição volumétrica relativa em Compostos Aromáticos, *n*-Alcanos e *n*-Alcenos, na fase líquida resultante do estudo do efeito do tempo de reação. Temperatura = 400°C; Pressão = 6 bar.

Nos ensaios com tempo de reação de 15 e 30 minutos a formação de *n*-alcanos foi superior, 5,0% (v/v) e 7,0% (v/v), respetivamente. Nestes ensaios, como seria de esperar, também se verificou uma conversão em compostos aromáticos e *n*-alcenos mais elevada. No entanto, as percentagens de conversão, tanto em *n*-alcenos, bem como em compostos aromáticos, apesar do tempo de reação sofrer incremento, mostrou-se semelhante – para *n*-alcenos 1,8% (v/v) e 1,9% (v/v) e em compostos aromáticos 0,6% (v/v) e 0,7% (v/v), para 15 e 30 minutos, respetivamente.

Para o ensaio com tempo de residência da MP mais longo (60 minutos), a percentagem de conversão em *n*-alcanos foi a mais elevada, apresentando um valor de 11,8% (v/v). Em termos de formação de *n*-alcenos e de compostos aromáticos, também se verificou os rendimentos de conversão mais elevados, 2,3% (v/v) e 1,2% (v/v), respetivamente.

Assim, é possível constatar que à medida que o tempo de reação aumenta, maior se torna a conversão, sendo que para tempos de reação mais longos, melhores são os rendimentos em *n*-alcanos, pelo que se poderá concluir que tempos de reação longos promovem a ocorrência de um maior número de reações de *cracking*, o que consequentemente leva a uma maior formação de *n*-alcanos e outros compostos. Mais uma vez a bibliografia consultada vai ao encontro da tendência verificada no estudo – tempo de residência mais longos conduzem a maiores conversões. (Pinto, et al., 2012)

Quanto aos compostos aromáticos, também ficou claro que o fator tempo tem influência direta na conversão de *n*-alcanos em compostos aromáticos. (Figura B.IV, ANEXO B)

Na Figura 8.11 está representado um gráfico com as concentrações de *n*-alcanos presentes nos produtos líquidos obtidos após destilação.

Analisando a Figura 8.11 é possível verificar que os *n*-alcanos que revelam maiores concentrações foram os *n*-C₇ e *n*-C₁₅, tendo em consideração os quatro tempos de reação. No entanto, *n*-C₁₅ destaca-se, uma vez que apresenta valores superiores – 0,2% (v/v), 0,6% (v/v), 1,1% (v/v) e 1,8% (v/v), para 0, 15, 30 e 60 minutos, respetivamente. A razão pela qual se obteve percentagens de conversão mais elevadas para estes *n*-alcanos, pode dever-se, possivelmente, à composição da MP, que contém uma percentagem considerável de ácidos gordos C16:0, 15,0% (m/m).

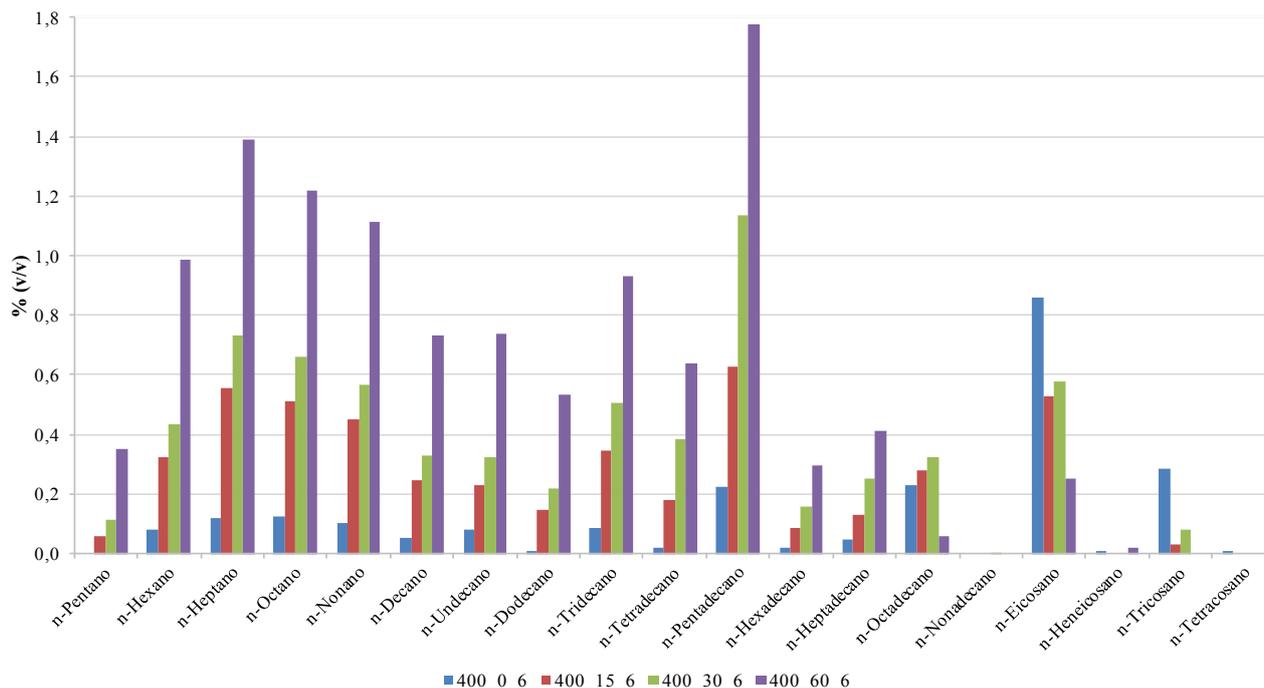


Figura 8.11 – Percentagem volumétrica relativa das espécies de *n*-alcanos, obtidas no estudo do efeito do tempo de reação.

O ensaio de duração mais curta, apresentou uma baixa conversão em praticamente toda a gama de *n*-alcanos identificados no cromatógrafo e nula para *n*-C₅, dado este ser o *n*-alcano de cadeia mais curta identificado. Neste ensaio revelou-se que as percentagens de conversão em *n*-alcanos de cadeias longas, nomeadamente *n*-C₂₀, *n*-C₂₃ (*n*-tricosano) e *n*-C₂₄ (*n*-tetracosano), foram superiores aos restantes ensaios, apresentando valores como 0,9% (v/v), 0,3% (v/v) e 0,01% (v/v), respetivamente. A presença dos *n*-alcanos superiores a *n*-C₂₀, em concentrações ligeiramente elevadas, é possivelmente justificável pelo curto tempo de residência da MP no interior da autoclave, o que levou a um desencadeamento de um número de reações de *cracking* baixo, impossibilitando assim a formação de hidrocarbonetos de cadeias mais curtas. Ainda para este ensaio, se verificaram rendimentos de conversão em *n*-C₁₅ e *n*-C₁₈ muito semelhantes, 0,22% (v/v) e 0,23% (v/v), respetivamente. Como mencionado *a priori* estas percentagens provavelmente serão devidas à constituição da MP, uma vez que os ácidos gordos presentes em maior abundância são C16:0 e C18:1, o que após serem sujeitos a reações de descarboxilação e descarbonização geram *n*-alcanos como, *n*-C₁₅ e *n*-C₁₇, e ao sofrerem reações de hidrodessoxigenação formam *n*-alcanos com número de átomos de carbono par, como por exemplo, *n*-C₁₈.

Contrariamente ao observado para o ensaio ocorrido a 0 minutos, os restantes ensaios – 15, 30, 60 minutos – apresentam taxas de conversão superiores na gama de *n*-alcanos entre *n*-C₅ e *n*-C₁₅. Nos ensaios realizados com tempo de reação de 15 e 30 minutos, as taxas de conversão revelaram-se muito próximas em quase toda a gama de *n*-alcanos identificados. Esta situação poderá levar à conclusão de que, muito provavelmente, uma grande parte das reações de *cracking* necessárias à formação de *n*-

alcanos pretendidos – entre $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{18}$ – ocorre entre os 15 e os 30 minutos. É importante referir que foi no ensaio de 30 minutos que se obteve a maior taxa de conversão em $n\text{-C}_{18}$, 0,3% (v/v).

No ensaio a 60 minutos o rendimento de conversão em n -alcanos na gama entre $n\text{-C}_5$ a $n\text{-C}_{17}$ foi sempre superior ao verificado nos restantes tempos de reação. Para n -alcanos de cadeias mais curtas e leves, como $n\text{-C}_7$ e $n\text{-C}_8$, foram obtidas taxas de conversão de 1,4% (v/v) e 1,2% (v/v), o que poderá ser indicativo de que o tempo de reação utilizado foi suficiente para quebrar grande parte das ligações duplas de carbono presentes nas cadeias mais longas, proporcionando assim a geração de n -alcanos de cadeias mais curtas. É de destacar que foi neste ensaio que se verificaram maiores concentrações de $n\text{-C}_{15}$, apresentando uma taxa de conversão de 1,8% (v/v).

Bovornseripatai et al., utilizando como MP gordura de galinha obtiveram rendimentos superiores em $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{18}$ (para tempos de residência variáveis), 12,4-14,9% (v/v) e 3,2-4,5% (v/v), respetivamente. Estes valores apresentam-se superiores aos verificados neste estudo muito possivelmente porque os tempos de residência utilizados foram bastante superiores – 120, 240 e 360 minutos; e também pela utilização de condicionantes reacionais (temperatura, pressão inicial e presença de catalisador), serem um pouco diferentes. (Bovornseripatai, Jongpatiwut, Osuwan, & Butnark, 2012)

No entanto, Albardeiro, utilizando gordura animal (aves) como MP – considerando uma temperatura de 380°C e tempos de reação iguais aos utilizados no presente estudo – relatou valores em maior concordância com este estudo, apresentando taxas de conversão em $n\text{-C}_{18}$ entre 0,2-0,5% (v/v) e em $n\text{-C}_{15}$ entre 0,4-1,5% (v/v). (Albardeiro, 2015)

8.3 Estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional

Numa última fase deste estudo pretendeu-se analisar o efeito da alteração da atmosfera reacional no rendimento das duas fases – obtidas por pirólise – bem como na composição dos produtos líquidos finais. Nos estudos efetuados anteriormente, a atmosfera em que ocorria a reação era composta por H_2 – atmosfera reativa – no entanto, no presente estudo a atmosfera passa a ser constituída por N_2 – atmosfera inerte. A mudança de atmosfera deveu-se essencialmente ao elevado custo associado ao processo de hidrogenação. Assim, ao utilizar uma atmosfera de azoto, para além do processo ficar mais económico, o seu manuseamento também se torna mais simplificado.

Para este estudo foram realizados três ensaios, cujos parâmetros experimentais se encontram descritos na Tabela 8.2. Todos estes parâmetros, com a exceção da temperatura (400°C, 420°C e 450°C), permaneceram constantes: massa do óleo de peixe inserida no interior da autoclave (g), pressão inicial (bar) e tempo de reação (minutos).

A Figura 8.12 demonstra a evolução da temperatura e pressão ao longo das fases de: aquecimento (de $t = 0$ min a $t = 22$ min), tempo de reação (de $t = 22$ min a $t = 52$ min) e arrefecimento (de $t = 52$ min a $t = 57$ min), no ensaio 400_30_6P.

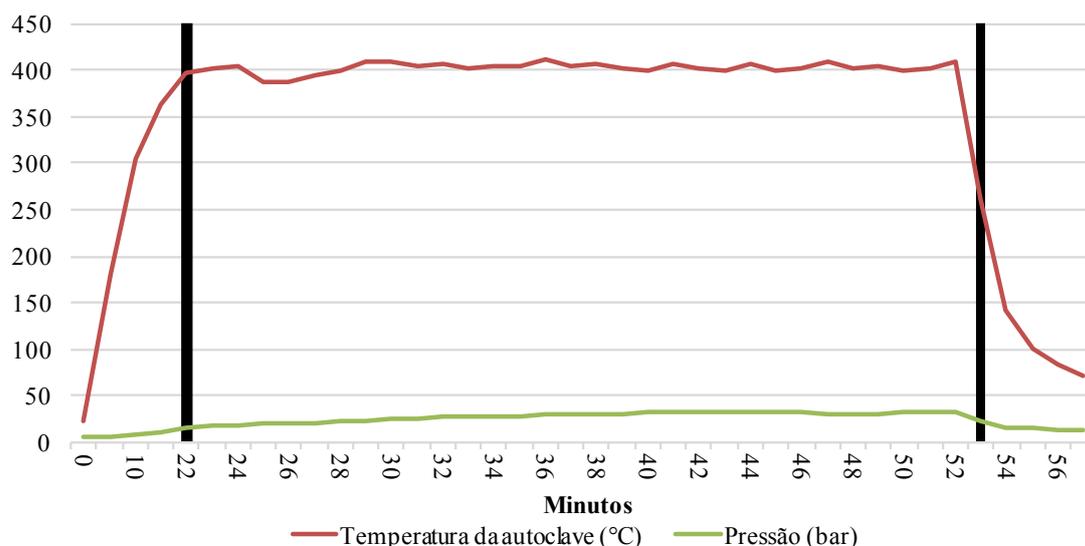


Figura 8.12 – Evolução da temperatura e pressão, durante a fase de aquecimento [0 ; 22[min, tempo de reação [22 ; 52[min e arrefecimento [52 ; 57] min, no ensaio 400_30_6P.

Pela Figura 8.12 é possível apurar que à medida que a temperatura aumenta, a pressão também vai sofrendo incrementos, devido à passagem dos compostos para a fase gasosa e reações de *cracking*. Logo que a temperatura desejada no ensaio é atingida, e até o tempo de reação findar (30 minutos), a temperatura vai sofrendo ligeiras alterações em torno dos 400°C. Uma vez iniciado o arrefecimento, a temperatura e a pressão diminuem rapidamente.

O gráfico da Figura 8.12, comparativamente ao gráfico da Figura 8.1 – para a mesma temperatura e tempo de reação – não demonstra alterações significativas na evolução da temperatura e pressão, o que revela que a mudança de atmosfera não tem uma influência considerável no desenvolvimento destas duas condicionantes reacionais.

Nos subcapítulos seguintes serão exibidos gráficos representativos do rendimento mássico dos produtos obtidos, curvas de destilação e ainda da composição química da fração líquida.

8.3.1 Rendimento mássico dos produtos

Os rendimentos das duas fases, líquida e gasosa, obtidos nos ensaios efetuados para o estudo da influência da alteração da atmosfera reacional, estão representados na Figura 8.13.

Os rendimentos da fase líquida gerados nas reações que ocorreram às temperaturas 400°C e 420°C, foram de 92,0% (m/m) e 86,6% (m/m), respetivamente. Para a temperatura de 450°C, o rendimento mássico foi ligeiramente inferior, 77,7%. Ngo et al., observaram para as temperaturas reacionais 420°C e 450°C, utilizando óleo de soja como MP, valores de rendimentos de fase líquida de aproximadamente 22,0% (m/m) e 25,0%, respetivamente. Estes valores mostraram-se bastante inferiores aos obtidos neste estudo. (Ngo, Kim, Kim, & Kim, 2010)

Foi também no ensaio realizado a 450°C (450_30_6P) que se verificou uma formação de compostos gasosos superior, obtendo-se um rendimento de 18,1% (m/m). Nos ensaios decorridos a 400°C e 420°C, os rendimentos da fase gasosa, como seria de esperar, foram inferiores ao verificado no ensaio realizado a 450°C – 3,9% (m/m) e 9,7% (m/m), respetivamente.

Os resultados sugerem que, com o incremento da temperatura, há promoção da quebra de ligações covalentes originais dos compostos químicos, isto é, há quebra de ligações C-C o que consequentemente, promove uma maior formação de hidrocarbonetos mais leves e produtos gasosos. (Pinto, et al., 2012; Costa, 2006)

Verifica-se novamente que à medida que a temperatura de reação aumenta, menores são os rendimentos mássicos líquidos e maiores são os rendimentos mássicos gasosos – favorecimento da produção da fração gasosa.

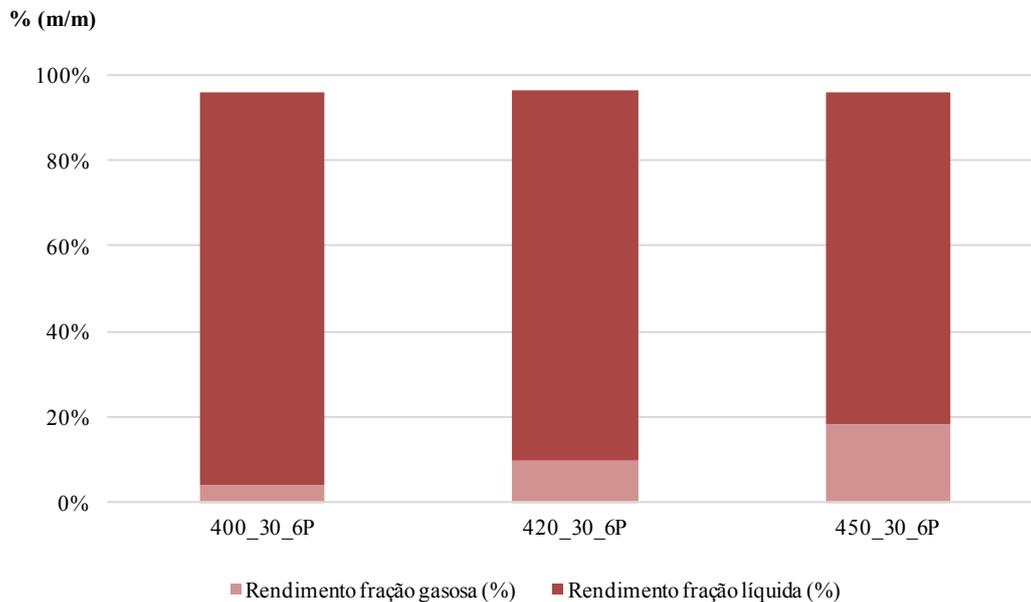


Figura 8.13 – Efeito da alteração da atmosfera reacional nos rendimentos mássicos dos produtos líquidos e gasosos. Temperatura = 400°C, 420°C e 450°C; TR = 30 min; Pressão = 6 bar.

Comparativamente aos rendimentos obtidos para a fase líquida, no estudo do efeito da temperatura (Figura 8.2), os valores apresentados na Figura 8.13 são inferiores. No que diz respeito à fase gasosa, os valores apresentados na Figura 8.13 revelam-se um pouco superiores. De um modo geral, os rendimentos conseguidos pelo processo de pirólise são ligeiramente inferiores (<< 10% (m/m)) aos conseguidos pelo processo de hidrogenação – nas mesmas condições reacionais de temperatura e pressão – devido à atmosfera reacional ser inerte, o que se traduz numa menor promoção das reações de *cracking* – menor formação de hidrocarbonetos mais leves e produtos gasosos. Não obstante, apesar de haver menor promoção destas reações (*cracking*), as alterações nos rendimentos mássicos revelam-se pouco significativas.

8.3.2 Curvas de destilação

A destilação da fase líquida foi realizada para os três ensaios que ocorreram às seguintes temperaturas: 400°C (ensaio 400_30_6P), 420°C (ensaio 420_30_6P) e a 450°C (ensaio 450_30_6P).

Como mencionado anteriormente, da destilação advêm duas frações: a 1ª fração que contém compostos mais leves (temperatura de destilação dos 0°C aos 150°C) e a 2ª fração que tem na sua constituição compostos mais pesados (temperatura de destilação dos 150°C aos 270°C). A fração não destilada é referente a óleo não convertido ou a produtos de pirólise que, por causa do seu peso molecular não destilam até essa temperatura. Assim, com o fracionamento da fase líquida em frações mais ou menos voláteis, torna-se mais eficaz a determinação do perfil dos pontos de ebulição dos seus componentes – por comparação com padrões de hidrocarbonetos – durante a cromatografia gasosa.

Na Figura 8.14 é apresentado um gráfico que contém informação referente à percentagem de cada fração destilada, bem como de resíduo, para cada um dos três ensaios.

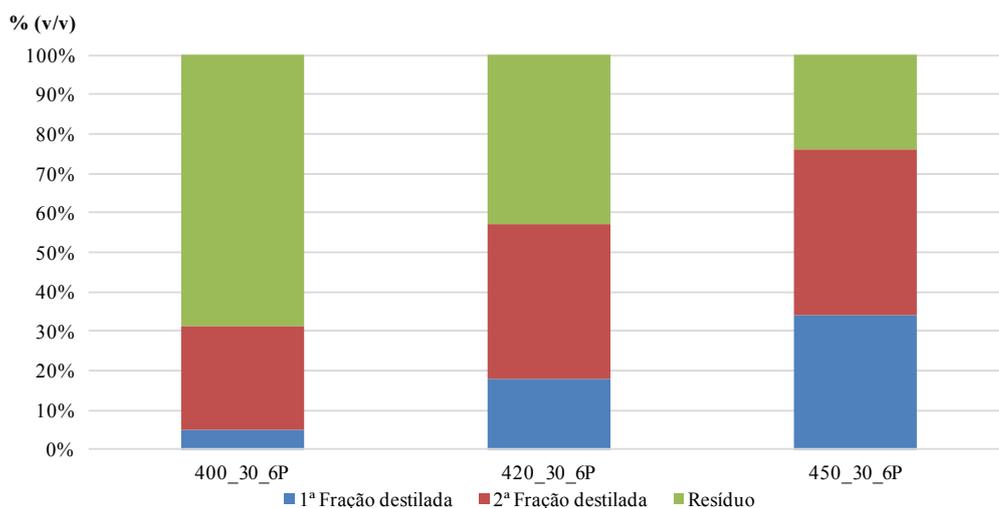


Figura 8.14 – Percentagens de 1ª fração destilada, 2ª fração destilada e resíduo, obtidas para os ensaios efetuados a 400°C, 420°C e 450°C, no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional. TR = 30 min; Pressão = 6 bar.

Pela observação da Figura 8.14, e pela linha de tendência verificada nos restantes estudos efetuados, o ensaio cuja temperatura de reação foi de 400°C, foi o que apresentou um rendimento de 1ª fração destilada e de 2ª fração destilada menor, 5,0% (v/v) e 26,5% (v/v), respetivamente. Desta forma, verificou-se a maior percentagem de resíduo, dada a existência de muitos compostos pesados, que não destilaram até aos 270°C.

No ensaio executado a 420°C, denota-se um aumento significativo da percentagem de 1ª e 2ª fração destilada – 18,0% (v/v) e 39,0% (v/v), respetivamente. Para o ensaio realizado a 450°C alcançou-se uma percentagem de 1ª fração destilada de 34,0% (v/v) e uma percentagem de 2ª fração de 42,0% (v/v).

Deste modo, ficou novamente verificado que tendencialmente, com o incremento da temperatura do ensaio, maior será a quantidade de produto líquido destilado, e conseqüentemente menor a quantidade de resíduo gerado.

No caso da hidrogenação (estudo do efeito da temperatura – Figura 8.3), a percentagem de 1ª fração destilada em cada um dos três ensaios (400_30_6, 420_30_6 e 450_30_6) mostrou-se ligeiramente inferior à obtida por pirólise. Com o processo de pirólise (atmosfera de azoto), para o ensaio realizado a 450°C, atingiu-se os 34,0% (v/v), valor este ligeiramente superior ao obtido no mesmo ensaio, mas com uma atmosfera reacional de hidrogénio (hidrogenação). Este ensaio, 450_30_6P, foi o que se mostrou mais favorável à obtenção da fração mais leve – quando comparado ao ensaio 450_30_6. Em termos de rendimentos de 2º destilado não se verificaram alterações com a mudança de atmosfera.

Na Figura 8.15, consta um gráfico com as curvas de destilação referentes a cada ensaio, assim como as curvas de destilação típicas do gasóleo e da gasolina. Neste seguimento, pretende-se analisar qual dos três ensaios possui mais semelhanças com os combustíveis convencionais.

Pela Figura 8.15, é possível observar que nos ensaios que ocorreram a maiores temperaturas, 420°C e 450°C, existe uma percentagem de destilado total superior, 57,0% (v/v) e 76,0% (v/v), respetivamente. São também estes dois ensaios que se enquadram mais nas características das curvas típicas dos combustíveis convencionais, mais propriamente do gasóleo.

O ensaio que ocorreu a 400°C apresentou um rendimento de destilado reduzido, 31,5% (v/v), o que torna a sua composição pouco semelhante ao gasóleo e à gasolina.

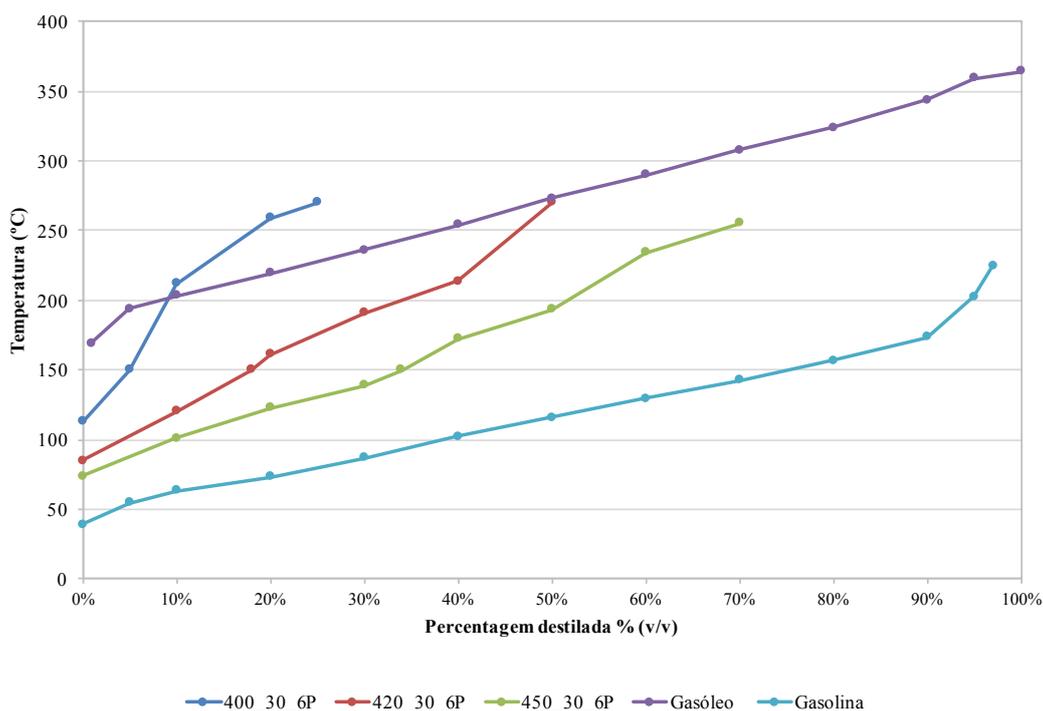


Figura 8.15 – Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, com as curvas de destilação do gasóleo e da gasolina. Temperatura = 400°C, 420°C, 450°C; TR = 30 min; Pressão = 6 bar.

8.3.3 Caracterização da fase líquida

Na análise cromatográfica dos produtos líquidos destilados, foram identificados novamente três grupos de hidrocarbonetos: alcanos, alcenos e compostos aromáticos. Uma vez mais ficou clara a inexistência de *iso*-alcanos formados durante os diversos ensaios. Na Figura 8.16 encontra-se apresentada a composição volumétrica relativa em compostos aromáticos, *n*-alcanos e *n*-alcenos.

Os *n*-alcenos identificados, encontram-se na gama entre *n*-C₆ e *n*-C₁₉. A percentagem volumétrica relativa à gama de *n*-alcenos obtidos, encontra-se na Figura B.V, ANEXO B. No que se refere aos compostos aromáticos, foram obtidos compostos como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-xileno, *o*-xileno e mesitileno, cujas percentagem volumétricas se encontram representadas na Figura B.VI, ANEXO B.

O ensaio em que se verificou uma menor formação de *n*-alcanos foi o realizado a 400°C, apresentando um valor de cerca de 8,2% (v/v). No entanto, com o incremento da temperatura até aos 420°C e aos 450°C, como seria de esperar, a taxa de conversão em *n*-alcanos aumenta – 16,3% (v/v) e 23,6% (v/v), respetivamente. A justificação possível para esta situação, prende-se com o facto de com o aumento da temperatura existir promoção das reações de *cracking* (mais extensas), o que origina uma maior conversão em alcanos mais leves e de cadeias de carbono mais curtas.

Relativamente aos *n*-alcenos, a linha de tendência apurada foi a mesma, uma vez que a taxa de conversão foi intensificada com o aumento da temperatura – 1,8% (v/v), 3,5% (v/v) e 4,7% (v/v) para 400°C, 420°C e 450°C, respetivamente. (Figura B.V, ANEXO B)

Para compostos aromáticos a situação verificada apresentou-se semelhante às dos restantes compostos, existindo para o ensaio a 400°C uma taxa de conversão de 0,8% (v/v). Nos ensaios a 420°C e 450°C verificaram-se taxas de conversão na ordem dos 2,0% (v/v) e dos 3,5% (v/v), respetivamente.

Na Figura 8.17 está apresentada a composição referente aos *n*-alcanos presentes nos produtos líquidos obtidos após destilação.

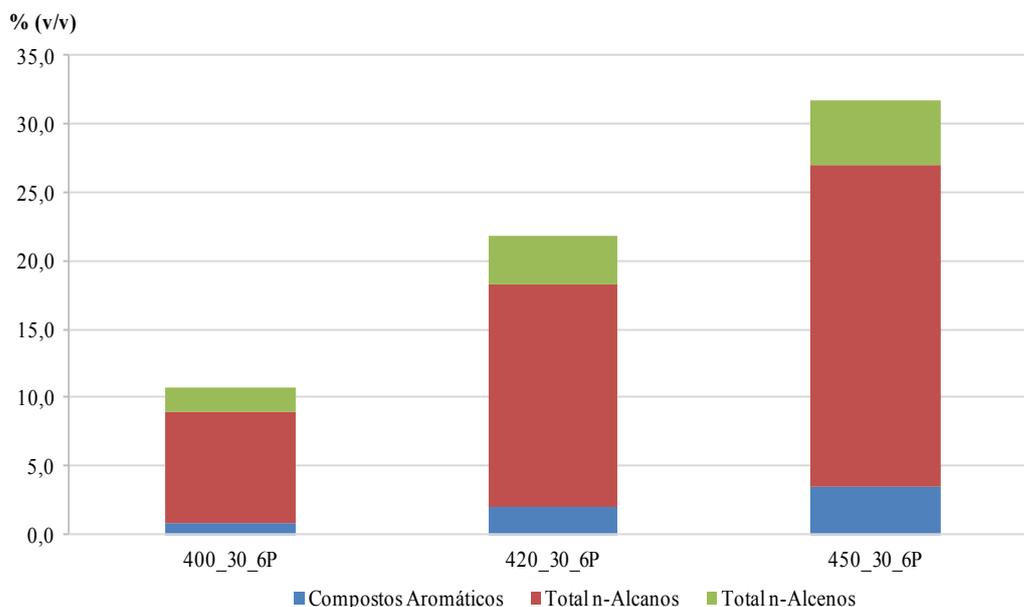


Figura 8.16 – Composição volumétrica relativa em Compostos Aromáticos, *n*-Alcanos e *n*-Alcenos, na fase líquida resultante do estudo do efeito do tempo de reação. Temperatura = 400°C, 420°C, 450°C; TR=30 min; Pressão = 6 bar.

De forma geral, pela análise da Figura 8.17, é possível verificar que a maior concentração de *n*-alcanos ocorre entre *n*-C₅ e *n*-C₁₅. Dentro deste intervalo, o *n*-alcano que se apresenta em maior percentagem, para as duas temperaturas testadas mais elevadas (420°C e 450°C), é o *n*-C₇. A razão pela qual o rendimento de conversão em *n*-C₁₅ é também relativamente elevado, para as três temperaturas, deve-se possivelmente à elevada percentagem em ácidos gordos C16:0 – 15,0% (m/m) – contida na composição da MP.

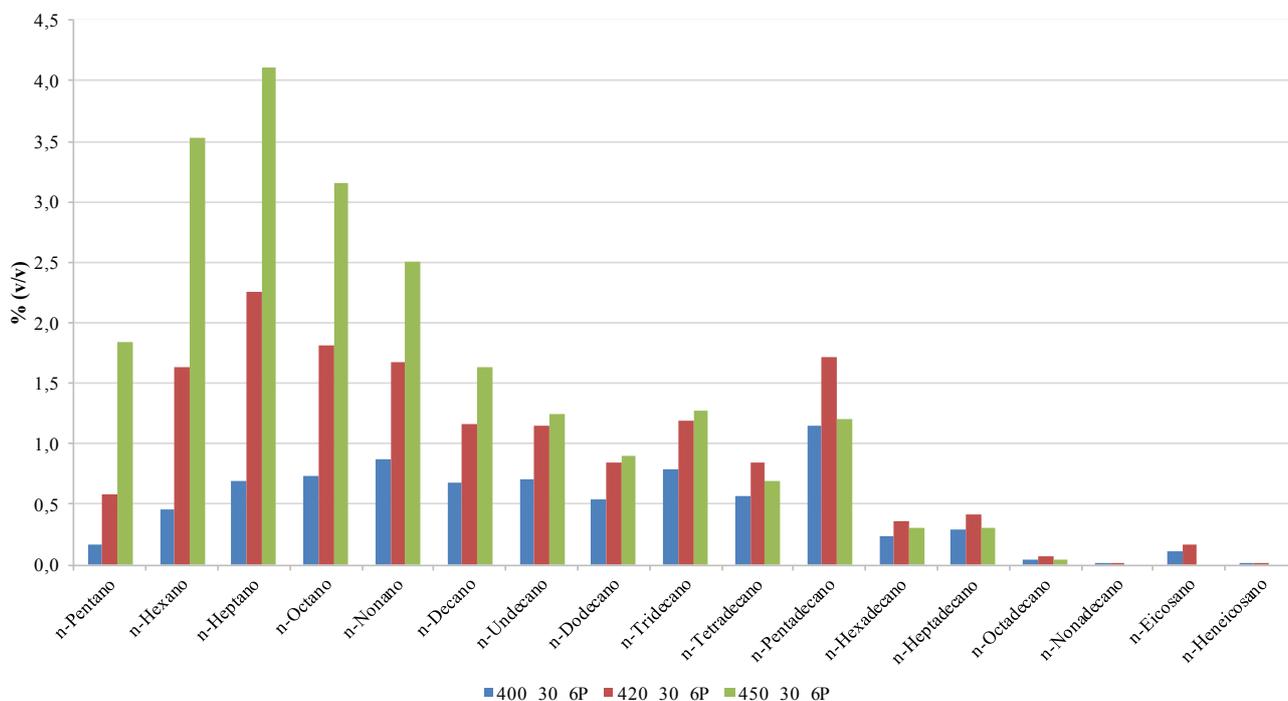


Figura 8.17 – Percentagem volumétrica relativa das espécies de *n*-alcanos, obtidas no estudo do efeito da atmosfera reacional.

O ensaio que ocorreu à temperatura mais reduzida, 400°C, revelou uma taxa de conversão mais elevada em $n\text{-C}_{15}$ – aproximadamente 1,2% (v/v) – uma vez que ocorreram em maior extensão reações de descarboxilação e descarbonização, que proporcionam a perda de um átomo de carbono ao ácido gordo C16:0. Ainda para esta temperatura, o n -alcano com menor formação foi o $n\text{-C}_{19}$ com 0,00054% (v/v). (Dandik & Aksoy, 1998)

Nos ensaios ocorridos a 420°C e a 450°C, foi para o alcano $n\text{-C}_7$ que se verificaram as maiores taxas de conversão, 2,3% (v/v) e 4,1% (v/v), respetivamente.

Uma vez que a presença de $n\text{-C}_{17}$ e de $n\text{-C}_{18}$ se pode revelar decisiva na escolha de um biocombustível com potencial para substituir um combustível convencional. É importante salientar que a temperatura para a qual se verificou uma taxa de conversão em $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{18}$ mais apreciável, foi 420°C.

No que diz respeito aos n -alcanos de cadeias de carbono mais longas, mais concretamente $n\text{-C}_{19}$, $n\text{-C}_{20}$ e $n\text{-C}_{21}$, apresentam rendimentos de conversão muito reduzidos, derivado à ocorrência de extensas reações de *cracking*. Verifica-se novamente, a inexistência destes n -alcanos para a temperatura de 450°C, o que reafirma a ideia de que os n -alcanos de cadeias mais longas, durante as reações a temperaturas mais elevadas, são convertidos quase na sua totalidade em n -alcanos de cadeias de carbono mais curtas e leves.

Efetuada uma análise comparativa com o estudo do efeito da temperatura (Figura 8.6) utilizando uma atmosfera reativa – processo de hidrogenação – os valores constantes na Figura 8.17 (reação ocorrida em atmosfera inerte), são ligeiramente superiores no ensaio realizado a 400°C. No entanto, com uma atmosfera reativa, nos ensaios decorridos a 420°C e a 450°C, observou-se uma formação de n -alcanos, na sua maioria ligeiramente superior. Este acontecimento observou-se de forma mais particular na gama de n -alcanos entre $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{18}$ (hidrocarbonetos da fração do gasóleo). Não obstante, apesar desses pequenos incrementos nas taxas de conversão dos diversos n -alcanos, estes não se demonstraram muito significativos.

Capítulo 9 – Conclusão

Existem diversas razões para esperar uma procura crescente em biocombustíveis com características semelhantes aos combustíveis convencionais, num futuro muito próximo. Tendo em vista, esta problemática, a presente dissertação focou-se no estudo do potencial de conversão de ácidos gordos, presentes na composição do óleo de peixe (óleo de origem animal), em hidrocarbonetos líquidos – recorrendo ao hidroprocessamento, uma vez que a literatura consultada revelou que este seria o processo que possibilitaria a obtenção de hidrocarbonetos na gama do n -C₅ ao n -C₂₀ (sendo que em alguns casos este intervalo foi ultrapassado), hidrocarbonetos estes presentes na constituição do gasóleo e da gasolina, por exemplo.

A composição do produto final é uma característica muito importante, como foi visto anteriormente, uma vez que é decisiva para a escolha do biocombustível substituto, e está dependente do equilíbrio entre vários fatores. Assim sendo, na presente dissertação pretendeu-se estudar alguns parâmetros reacionais que podem condicionar a composição do produto final, como a temperatura, o tempo de reação e atmosfera reacional. Desta forma, o grande objetivo será a obtenção das condições mais favoráveis para a hidrogenação, tendo sempre em vista a maximização do rendimento, na gama dos hidrocarbonetos pretendidos.

É de extrema relevância mencionar que no decorrer da presente dissertação nunca se mostrou possível uma comparação direta dos valores obtidos com outros estudos, dado não se ter encontrado nenhum estudo onde esta matéria-prima tenha sido usada. No entanto, já foram testadas outras matérias-primas da mesma origem (animal), em condições reacionais semelhantes.

Para todos os ensaios realizados foram obtidas duas frações, uma gasosa e uma líquida, sendo que os rendimentos mássicos ficaram compreendidos entre 0,2%-18,0% e 77,7%-100%, respetivamente. De acordo com a literatura consultada, de diversos autores, os resultados obtidos encontram-se dentro dos parâmetros, sendo que em alguns casos se revelaram superiores.

Relativamente às curvas de destilação do produto líquido obtido, praticamente em todos os ensaios as curvas revelaram semelhanças com as curvas de destilação típicas dos combustíveis convencionais, mais concretamente à do gasóleo. Este resultado dá a indicação que o produto líquido que advém da hidrogenação do óleo de peixe poderá ser aproveitado como combustível.

No que respeita à fase líquida, a conversão em hidrocarbonetos deverá ter ocorrido na totalidade para todos os ensaios, sendo que em todos os casos se verificou a formação de n -alcanos, n -alcenos e compostos aromáticos. A gama de n -alcanos que foram maioritariamente identificados, estavam compreendidos entre n -C₅ e n -C₂₀. Os n -alcenos identificados, encontraram-se maioritariamente na gama entre n -C₆ e n -C₁₉. Já os compostos aromáticos identificados, foram na sua grande maioria compostos como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-xileno, o-xileno e mesitileno.

No estudo efetuado primeiramente, averiguou-se a influência que a variação da temperatura teria no rendimento e composição do produto líquido final. Verificou-se então que o incremento da temperatura resultava num aumento do rendimento da fração gasosa, uma vez que nesta situação as reações de *cracking* são favorecidas, o que leva à formação de hidrocarbonetos de cadeias de carbono mais curtas, bem como à formação de compostos gasosos. Como consequência, o rendimento da fração líquida decresce com o aumento da temperatura.

A análise das curvas de destilação, neste estudo, revelou que os ensaios decorridos a 420°C e a 450°C são os que mais se enquadram nas características das curvas de destilação típicas da gasolina e do gasóleo, isto é, a composição dos produtos líquidos obtidos nestes dois ensaios, são os mais próximos dos combustíveis convencionais, mais especificamente do gasóleo.

Na fase líquida a concentração em n -alcanos, para todas as temperaturas, mostrou-se sempre superior às concentrações de compostos aromáticos e n -alcenos. Ficou claro que para a temperatura de 450°C foram obtidas as maiores percentagens de concentração de cada um destes compostos, sendo que o oposto ficou verificado para o ensaio realizado a 400°C.

A concentração em *n*-alcanos entre *n*-C₅ e *n*-C₁₁ foi sempre superior ao de *n*-C₁₅ a *n*-C₁₈, para os ensaios decorridos a diferentes temperaturas. Para a temperatura de 420°C observou-se uma conversão entre *n*-C₁₅ e *n*-C₁₈ (hidrocarbonetos da fração do gasóleo) mais elevada do que para as restantes temperaturas. Este acontecimento deveu-se ao possível favorecimento das reações de descarboxilação/descarbonização.

A influência da variação do tempo de reação foi o segundo estudo levado a cabo, no presente trabalho. Este estudo revelou que para tempos de residência mais longos (30 e 60 minutos), maiores e mais extensas eram as reações de *cracking*, pelo que, conseqüentemente, haveria uma maior formação de compostos gasosos dando origem a hidrocarbonetos mais pequenos e mais leves.

Desta forma, foi para o tempo de residência de 0 minutos que se obteve o rendimento mássico da fração líquida mais elevado, o que resultou no inverso para o rendimento da fase gasosa. Os rendimentos para ambas as frações nos ensaios que ocorrem a 15 e a 30 minutos foram bastante semelhantes, o que poderá ser indicativo que a maioria das reações de *cracking* ocorrem neste intervalo de tempo.

Na fase líquida, os resultados obtidos demonstraram que para tempos de residência mais curtos (0 minutos), existe uma conversão muito baixa para quase toda a gama de *n*-alcanos de cadeias mais curtas e leves (*n*-C₆ ao *n*-C₁₁), mostrando-se nula para o *n*-C₅. Em contrapartida, para *n*-alcanos de cadeias mais extensas, como por exemplo *n*-C₂₀, atingiu-se o maior pico de formação.

Para os ensaios decorridos a 15 e a 30 minutos, as composições dos produtos líquidos revelaram-se em concentrações muito idênticas, demonstrando possivelmente, que é durante este intervalo de tempo que ocorre maior conversão de ácidos gordos.

Com o tempo de residência mais longo, 60 minutos, a composição dos produtos líquidos finais, apresentou uma percentagem de conversão entre *n*-C₅ e *n*-C₁₇ sempre superior às verificadas para os restantes tempos, sendo que atingiu o seu pico em *n*-C₁₅. Também ficou claro neste ensaio, uma maior percentagem de conversão em *n*-alcanos de cadeias mais curtas e leves, dando a indicação que tempos de residência mais extensos promovem a formação de hidrocarbonetos mais pequenos e mais leves.

No último estudo analisou-se qual seria o efeito da alteração da atmosfera reacional nos rendimentos mássicos das duas fases, bem como a composição dos produtos líquidos finais. No que diz respeito ao ensaio decorrido a menor temperatura (400°C), o rendimento mássico para a fase líquida foi o mais alto, pelo que conseqüentemente, o rendimento mássico da fase gasosa foi o mais baixo. Para o ensaio no qual se utilizou a maior temperatura, 450°C, os resultados foram precisamente os contrários. Estes resultados sugerem que, com o incremento da temperatura há promoção da quebra de ligações covalentes originais dos compostos químicos, ou seja, há quebra das ligações de carbono, o que proporciona uma maior formação de hidrocarbonetos mais pequenos e leves.

Efetuada uma comparação com os ensaios que decorrem para as mesmas condições de temperatura e pressão, no entanto com uma atmosfera de hidrogénio (atmosfera reativa), os ensaios realizados numa atmosfera de azoto (atmosfera inerte) revelaram, em todos os casos, rendimentos mássicos da fase líquida inferiores. Esta redução de rendimentos da fase líquida pode possivelmente dever-se ao facto da atmosfera reacional, nestes casos, ser inerte, o que gera uma menor promoção das reações de *cracking*.

Relativamente às curvas de destilação os resultados obtidos com atmosfera inerte (azoto), mostraram-se muito semelhantes aos obtidos com atmosfera reativa (hidrogénio), quer isto dizer que tanto o ensaio ocorrido a 420°C como o decorrido a 450°C apresentaram curvas de destilação muito semelhantes à curva característica do gasóleo – o que indica que a composição química dos produtos líquidos deverá ser idêntica.

A concentração de *n*-alcanos na fase líquida também se demonstrou muito semelhante à verificada nos ensaios com atmosfera reativa. As maiores percentagens de conversão entre *n*-C₅ e *n*-C₁₅ verificaram-se às temperaturas mais elevadas (420°C e 450°C). Para o intervalo de *n*-alcanos de *n*-C₁₅ ao *n*-C₁₈ foi para uma temperatura de 420°C que se obtiveram maiores formações. Para o ensaio decorrido a 400°C, a maior percentagem de conversão verificou-se para o *n*-C₁₅. Para a gama de *n*-alcanos entre *n*-C₁₅ e *n*-

C₁₈, os rendimentos obtidos com atmosfera reativa foram sempre ligeiramente superiores aos verificados com atmosfera inerte, para as temperaturas 420°C e 450°C.

Em suma, conclui-se que para o estudo da temperatura, o ensaio em que se verificaram resultados mais vantajosos foi o realizado a 420°C. Em relação ao tempo de reação foi para o ensaio de maior duração, 60 minutos, que se recolheram valores mais apreciáveis. Por último, para o estudo da atmosfera reacional não se verificaram alterações significativas ao se utilizar uma atmosfera inerte, pelo que, de um ponto de vista economicamente mais favorável, será mais benéfico o uso do processo de pirólise (atmosfera inerte).

Capítulo 10 – Críticas ao trabalho e sugestão de trabalho futuro

Objetivando-se uma melhoria/complementaridade aos resultados obtidos, é importante mencionar algumas fases/processos que poderão ser realizados futuramente.

No âmbito do presente trabalho não foi possível a realização da caracterização da fase gasosa, pelo que futuramente seria interessante a análise da mesma. Esta análise irá possibilitar a quantificação das quantidades de poluentes gerados (CO , CO_2 e C_nH_m) e permitirá perceber melhor as reações que ocorrem durante o processo.

Sugere-se ainda que seja feita uma caracterização mais aprofundada das propriedades dos produtos líquidos obtidos, nomeadamente, número de octanos e cetanos, densidade, viscosidade, ponto de turvação, poder calorífico superior e inferior, entre outros – de forma a possibilitar uma comparação mais detalhada com os combustíveis convencionais.

Por fim, seria igualmente interessante a realização de um estudo económico que permitisse a obtenção dos custos associados à MP e ao consumo energético em todas as fases de cada um dos processos (hidrogenação e pirólise). Para isso seria relevante a concretização de uma análise de ciclo de vida da MP. No final, através de uma comparação verificar-se-ia qual dos dois processos apresentaria uma relação custo/eficiência mais benéfica.

Referências Bibliográficas

- Aatola, H., Larmi, M., & Sarjovaara, T. (2008). Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. *SAE International*, 12.
- Šimáček, P., Kubicka, D., Šebor, G., & Pospíšil, M. (2010). Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil. *Fuel*, 89, 611–615.
- Šimáček, P., Kubicka, D., Šebor, G., & Pospíšil, M. (2008). Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel*, 88, 456–460.
- Akhlaghi, S., Pourrahimi, A., Hedenqvist, M., Sjostedt, C., & Bllander, M. (2015). Degradation of carbon-black-filled acrylonitrile butadiene rubber in alternative fuels: Transesterified and hydrotreated vegetable oils. *Polymer Degradation and Stability*, 123, 69-79.
- Albardeiro, G. (2015). *Estudo da reacção de hidrogenação de óleos de origem animal*. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Lisboa.
- Albrecht, K., & Hallen, R. (2011). *A Brief Literature Overview of Various Routes to Biorenewable Fuels from Lipids for the National Alliance for Advanced Biofuels and Bio-products (NAABB) Consortium*. Pacific Northwest National Laboratory, U.S. Department of Energy.
- Bezergianni, S., & Chrysikou, L. (2012). Oxidative stability of waste cooking oil and white diesel upon storage at room temperature. *Bioresource technology*, 126, 341-344.
- Bezergianni, S., & Dimitriadis, A. (2013). Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 110–116.
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Sfetsas, T., & Kalogianni, A. (2010). Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition. *Bioresource Technology*, 101, 7658–7660.
- Borsato, D., Moreira, I., Pinto, J. P., Moreira, M. B., Nobrega, M. M., & Constantino, L. V. (2010). Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. 32, pp. 187-192.
- Bovornseripatai, P., Jongpatiwut, S., Osuwan, S., & Butnark, S. (2012). Effect of Biomass Feedstocks on the Production of Hydrogenated Biodiesel. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 6, 265-269.
- BP. (2016). *BP Energy Outlook 2016 Edition*.
- BP. (2015). *BP Statistical Review of World Energy*.
- Bridgwater, A. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- Comissão Europeia. (2013). *União Europeia*. Retrieved Março 3, 2016, from Energia - Compreender as políticas da União Europeia: http://europa.eu/pol/index_pt.htm
- Costa, P. A. (2006). *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos*. Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa.
- Dandik, L., & Aksoy, H. A. (1998). Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Processing Technology*, 57, 81–92.
- De Paola, M. G., Ricca, E., Calabro, V., & Curcio, S. (2009). Factor analysis of transesterification reaction of waste oil for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 100, 5126–5131.

- Demirbas, A. (2008). Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management* , 49, 2106-2116.
- Demirbas, A. (2009). Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy* , 86, 108-117.
- DGEG. (2013). *Direção Geral de Energia e Geologia*. Retrieved Março 2, 2016, from Situação na União Europeia: <http://www.dgeg.pt/>
- Directiva 2003/30/CE. (2003). *Jornal Oficial da União Europeia* , 11, 42-46.
- Directiva 2009/28/CE. (2009). *Jornal Oficial da União Europeia* , 2, 16-62.
- EIA. (2015). *Annual Energy Outlook*.
- EIA. (2015). *International Energy Statistics*. Retrieved Março 24, 2016, from U. S. Energy Information Administration: <https://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm>
- Eijck, J., Romijn, H., Smeets, E., Bailis, R., Rooijackers, M., Hooijkaas, N., et al. (2014). Comparative analysis of key socio-economic and environmental impacts of smallholder and plantation based jatropa biofuel production systems in Tanzania. *Biomass & Energy* , 61, 25-45.
- EN 1774/2002. (2002, Outubro 3). *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* .
- EN 590. (2009). Retrieved from Automative fuels - Diesel - Requirements and test methods: http://www.envirochem.hu/www.envirochem.hu/documents/EN_590_2009_hhV05.pdf
- ENMC. (2015, Abril). *Biocombustíveis no Mundo*. Retrieved Março 23, 2016, from Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis: <http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/benchmarking/>
- Fan, J., Kalnes, T., Shonnard, D., Johnsen, P., & Rao, S. (2013). A life cycle assessment of pennycress (*Thlaspi arvense* L.) - derived jet fuel and diesel. *Biomass & Bioenergy* , 55, 87-100.
- FAO. (2014). *The State of World Fisheries and Aquaculture*. Roma.
- Feddern, V., Junior, A. C., Celant De Prá, M., Giovanni de Abreu, P., Santos Filho, J. I., Higarashi, M. M., et al. (2011). Animal Fat Wastes for Biodiesel Production. In V. Feddern, A. C. Junior, M. Celant De Prá, P. Giovanni de Abreu, J. I. Santos Filho, M. M. Higarashi, et al., *Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies* (pp. 45-70).
- Guzman, A., Torres, J., Prada, L., & Nunez, M. (2010). Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. *Catalysis Today* , 156, 38-43.
- Hancsók, J., Kasza, T., Kovács, S., Solymosi, P., & Holló, A. (2012). Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides. *Journal of Cleaner Production* , 34, 76-81.
- Hertel, T., & Tyner, W. (2013). Market-mediated environmental impacts of biofuels. *Global Food Security* , 2, 131-137.
- Huber, G. W., O'Connor, P., & Corma, A. (2007). Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A* , 329, 120-129.
- IEA. (2015). *Energy and Climate Change*.
- IEA. (2015). *Key World Energy Statistic*.
- IPCC. (2014). *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Retrieved Fevereiro 15, 2016, from Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change.

- Jørgensen, A., Bikker, P., & T. Herrmann, I. (2011). Assessing the greenhouse gas emissions from poultry fat biodiesel. *Journal of Cleaner Production* , 24, 85-91.
- Ji , X., & Long, X. (2016). A review of the ecological and socioeconomic effects of biofuel and energy policy recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 61, 41–52.
- Karmee, S. K. (2015). Liquid biofuels from wood waste: Current trends, prospect and limitation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 53, 945-953.
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Elsevier* .
- Lapuerta, M., Villajos, M., Agudelo, J., & Boehman, A. (2011). Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Processing Technology* , 92, 2406–2411.
- Lôbo, I. P., Serpa da Cruz, R., & Ferreira, S. L. (2009). Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova* , 32, 1596-1608.
- Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J., Clark, J., Hidalgo, J., Luna, D., et al. (2008). Biofuels: a technological perspective. *Energy & Environmental Science* , 1, 513-596.
- Marland, G., Boden, T., & Andres, R. (2015). *Carbon Dioxide Information Analysis Center*. Retrieved Fevereiro 28, 2016, from <http://cdiac.ornl.gov/>
- Mikulec, J., Cvengros, J., Jorikova, L., Banic, M., & Kleinova, A. (2010). Second generation diesel fuel from renewable sources. *Journal of Cleaner Production* , 18, 917–926.
- Miller, P., & Kumar, A. (2014). Techno-economic assessment of hydrogenation-derived renewable diesel production from canola and camelina. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* , 6, 105–115.
- Millo, F., Debnath, B. K., Vlachos, T., Ciaravino, C., Postrioti, L., & Buitoni, G. (2015). Effects of different biofuels blends on performance and emissions of an automotive diesel engine. *Fuel* , 159, 614-627.
- Monteiro, R. T. (2009). *Análise de Ciclo de Vida do Biodiesel – Aplicação à Realidade Nacional* . Universidade de aveiro, Departamento de Engenharia Mecânica.
- Montero, G., & Stoytcheva, M. (2011). *Biodiesel - Quality, Emissions and By-Products*. (G. M. Stoytcheva, Ed.) Croácia: InTech.
- Mota, J., Almeida, M., Alencar, V., & Curi, W. (2009). Impactos e benefícios ambientais, económicos, e sociais dos biocombustíveis: Uma visão global. 6 , 220-242. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal.
- Munoz, C., Gerpen, J. V., & He, B. (2012). *Production of Renewable Diesel Fuel* . University of Idaho , National Institute for Advanced Transportation Technology.
- Neste Oil. (2014). *Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) - premium renewable biofuel for diesel engines*. Neste Oil.
- Neste Oil. (2011). *Neste Oil starts up Europe's largest renewable diesel plant in Rotterdam*. Retrieved Abril 16, 2016, from Neste Oil: <https://www.neste.com/en/neste-oil-starts-europes-largest-renewable-diesel-plant-rotterdam>
- Neste Oil. (2010). *Neste Oil starts up its new renewable diesel plant in Singapore*. Retrieved Abril 16, 2016, from Neste Oil: <https://www.neste.com/en/neste-oil-starts-its-new-renewable-diesel-plant-singapore>
- Ngo, T.-A., Kim, J., Kim, S. K., & Kim, S.-S. (2010). Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM5 (Proton-exchange of Zeolite Socony Mobil #5) and MCM41 (Mobil Composition of Matter No. 41) catalysts in a fixed-bed reactor. *Energy* , 35, 2723–2728.

- No, S.-Y. (2013). Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review. *Fuel*, *115*, 88-96.
- Numwong, N., Luengnaruemitchai, A., Chollacoop, N., & Yoshimura, Y. (2012). Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters over Pd/activated carbon: Effect of type of reactor. *Chemical Engineering Journal*, *210*, 173–181.
- OCDE. (2008). *Economic Assessment of Biofuel Support Policies*. OCDE.
- OPEC. (2015). *World Oil Outlook*. Viena, Áustria.
- Perego, C., & Ricci, M. (2012). Diesel fuel from biomass. *Catalysis Science & Technology*, *2*, 1776-1786.
- Petrus, L., & Noordermeer, M. A. (2006). Biomass to biofuels, a chemical perspective. *Green Chem*, *8*, 861-867.
- Pinho, D., & Suarez, P. (2013). A Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. *Revista Virtual de Química*, *5*, 47-62.
- Pinto, F., Martins, S., Gonçalves, M., Costa, P., Gulyurtlu, I., Alves, A., et al. (2012). Hydrogenation of rapeseed oil for production of liquid bio-chemicals. *Applied Energy*, *102*, 272-282.
- Pinto, F., Varela, F., Gonçalves, M., Andre, R., Costa, P., & Mendes, B. (2013). Production of Biohydrocarbons by hydrotreating of pomace oil. *Fuel*, *116*, 84-93.
- Pinto, S. I. (2013). *Produção de biocombustíveis líquidos por pirólise seguida de hidrogenação de misturas de óleos vegetais num conceito de bio-refinaria*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Poonam, N. S., & Anoop, S. (2010). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, *37*, 52-68.
- Santos, F. (2012). *Alterações Globais* (1ª Edição ed.). Lisboa: FFMS.
- Satyarthi, J., Chiranjeevi, T., Gokak, D., & Viswanathan, P. (2012). An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. *Catalysis Science & Technology*, *3*, 70-80.
- Smith, B., Greenwell, H. C., & Whiting, A. (2009). Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels. *Energy & Environmental Science*, *2*, 262-271.
- Sotelo-Boyas, R., Trejo-Zarraga, F., & Hernandez-Loyo, J. (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. *Hydrogenation*, *8*, 187-210.
- Suarez, P. A., Meneghetti, S. M., Meneghetti, M. R., & Wolf, C. R. (2007). Transformação de triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: algumas aplicações da catálise na Oleoquímica. *Química Nova*, *30*, 667-676.
- UOP. (n.d.). *Biofuels Flow Scheme*. Retrieved Abril 16, 2016, from Honeywell UOP: <http://www.uop.com/biofuels-flowscheme/>
- Veriansyah, B., Han, J. Y., Kim, S. K., Hong, S.-A., Kim, Y. J., Lim, J. S., et al. (2011). Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, *94*, 578–585.
- Vrtiška, D., & Šimáček, P. (2016). Prediction of HVO content in HVO/diesel blends using FTIR and chemometric methods. *Fuel*, *174*, 225-234.
- Worldometers. (n.d.). *World Population by Year*. Retrieved from Worldometers: <http://www.worldometers.info/world-population/world-population-by-year/>
- Zhang, Z., O'Hara, I. M., Mundree, S., Gao, B., Ball, A. S., Zhu, N., et al. (2016). Biofuels from food processing wastes. *Current Opinion in Biotechnology*, *38*, 97-105.

ANEXO A

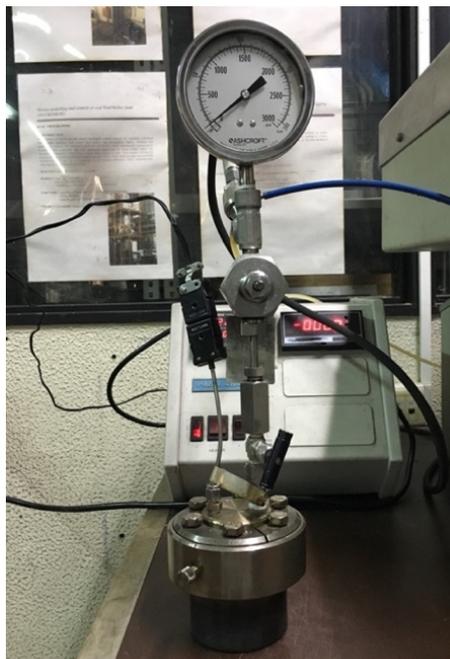


Figura A.I – Autoclave utilizada nos ensaios realizados na presente dissertação, construído em *Hastelloy C-276* pela *Parr Instruments*.



Figura A.II – Forno utilizado no aquecimento da autoclave e respetivo controlador digital.



Figura A.III – Controlador digital (*Parr 4842*) utilizado nos ensaios realizados na presente dissertação.

ANEXO B

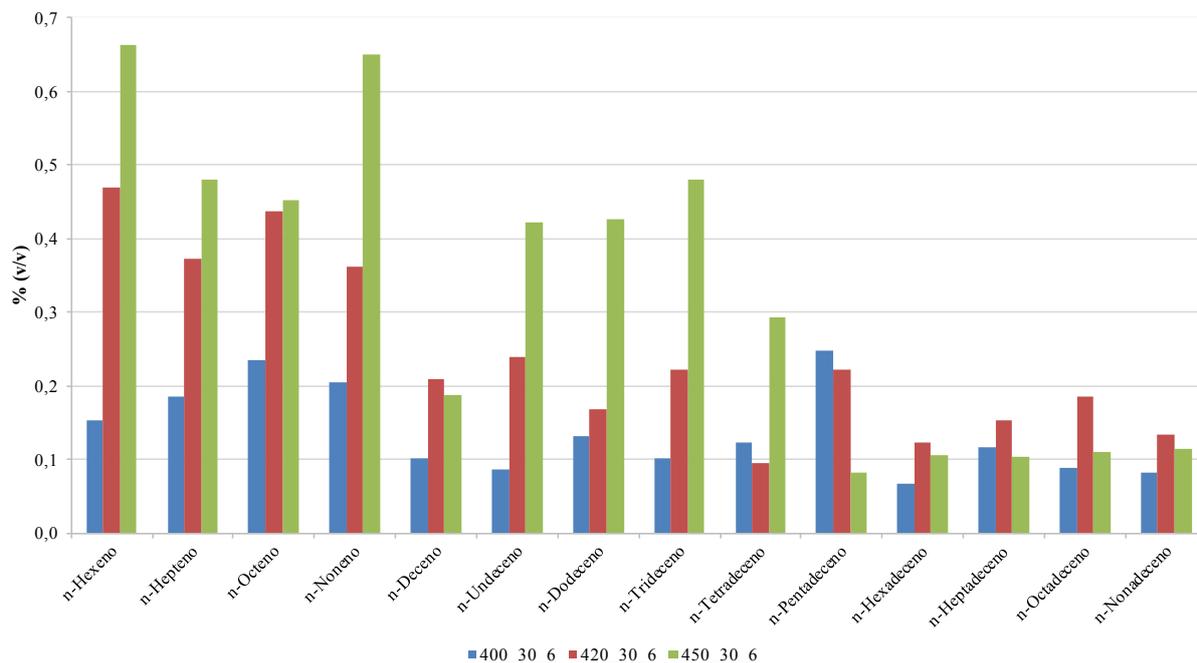


Figura B.I – Percentagem volumétrica relativa à gama de *n*-alcanos, obtida para o estudo do efeito da temperatura.

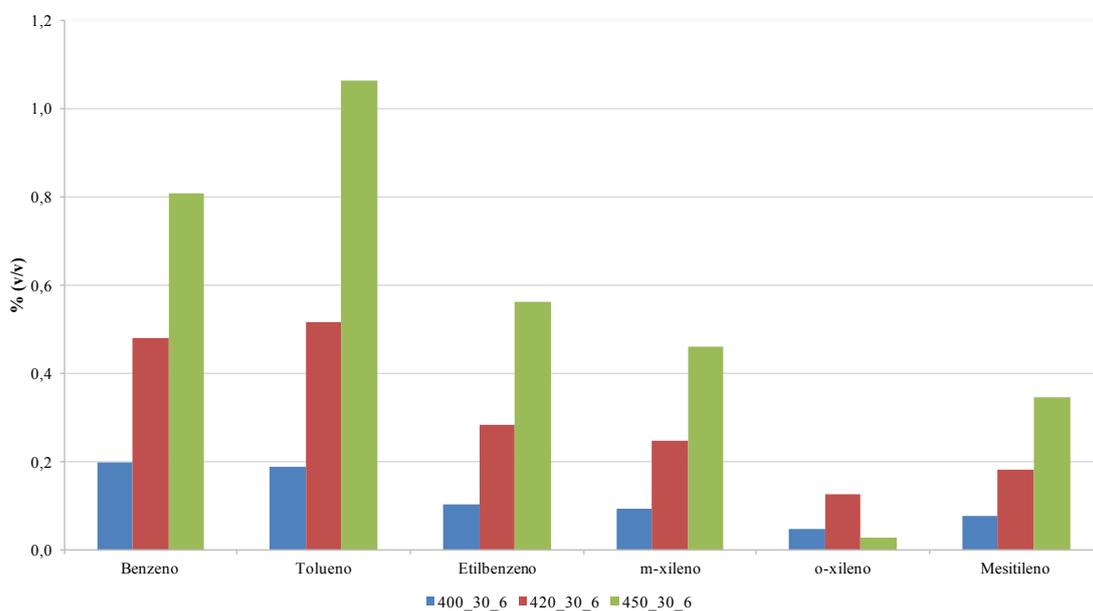


Figura B.II – Percentagem volumétrica relativa de compostos aromáticos, obtida para o estudo do efeito da temperatura.

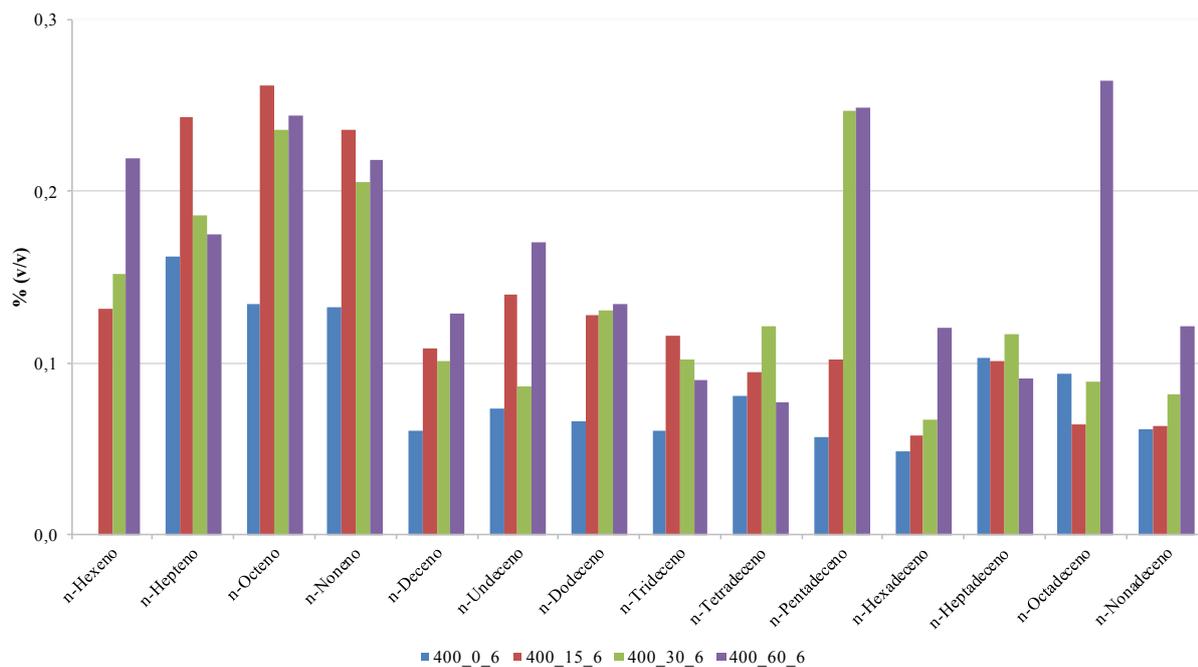


Figura B.III – Percentagem volumétrica relativa à gama de *n*-alcenos, obtida para o estudo do efeito do tempo de reação.

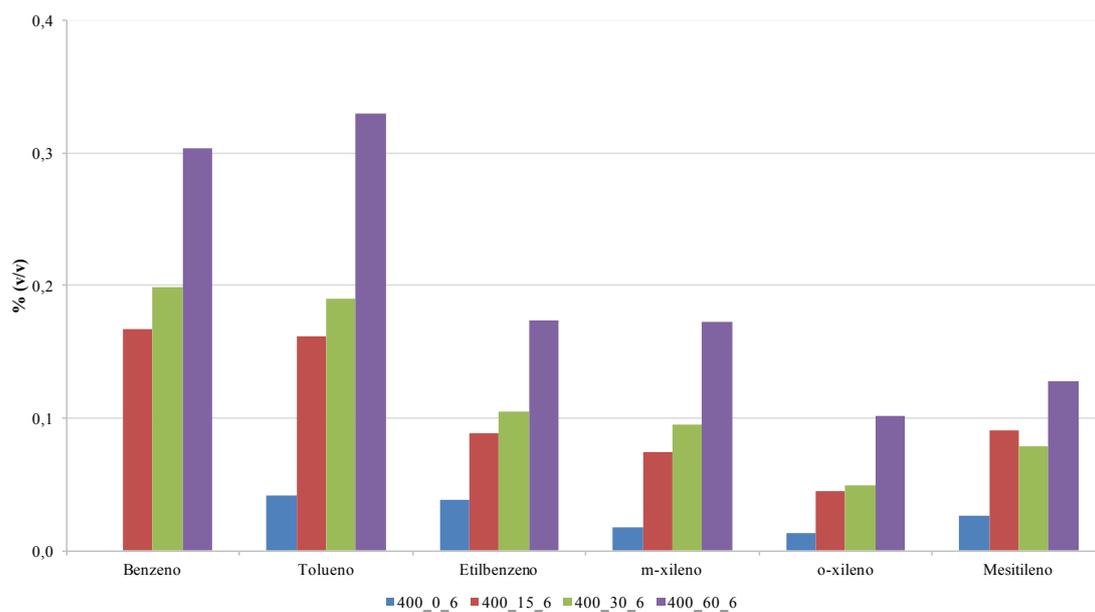


Figura B.IV – Percentagem volumétrica relativa de compostos aromáticos, obtida para o estudo do efeito do tempo de reação.

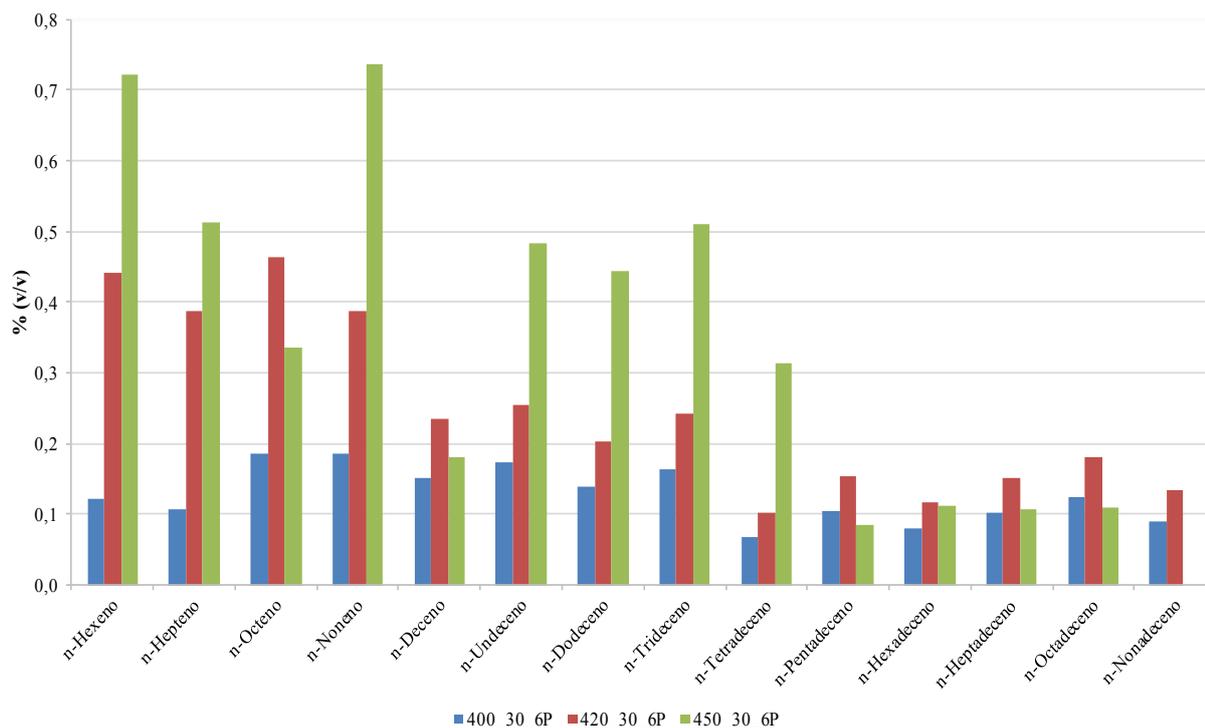


Figura B.V – Percentagem volumétrica relativa à gama de n-alcenos, obtida para o estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional.

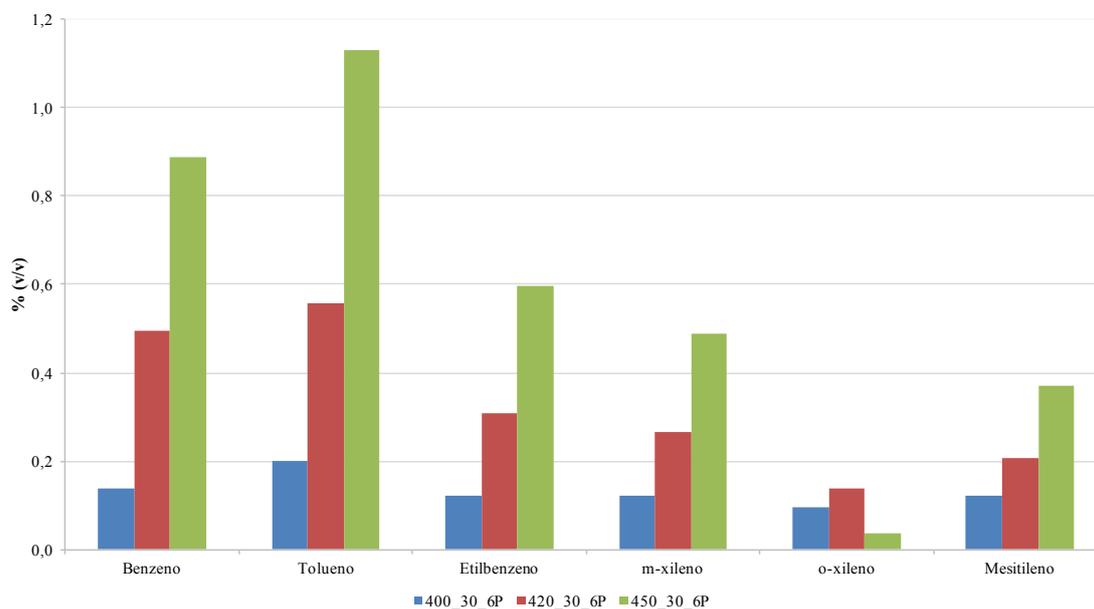


Figura B.VI – Percentagem volumétrica relativa a compostos aromáticos, obtida para o estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional.