



Luís Filipe da Veiga Durão

Licenciado em Engenharia Mecânica

Mestre em Instrumentação, Manutenção Industrial e Qualidade

Processos termoquímicos para conversão de materiais ricos em lípidos em biocombustíveis e utilização da pirogasolina em motores de ignição comandada

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Bioenergia

Orientador: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves, Professora Auxiliar,
Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Jorge José Gomes Martins, Professor Associado, Escola de Engenharia - Universidade do Minho

Júri:

Presidente: Doutor Rui Jorge Fernandes Ferreira dos Santos

Arguentes: Doutor Miguel Abreu de Almeida Mendes
Doutor Pedro de Figueiredo Vieira Carvalheira

Vogais: Doutor Eliseu Leandro Magalhães Monteiro
Doutor Maria Cândida Lobo Guerra Vilarinho
Doutor Ana Luísa Almaça Fernando
Doutor Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves

Processos termoquímicos para conversão de materiais ricos em lípidos em bio-combustíveis e utilização da pirogasolina em motores de ignição comandada

Copyright © Luís Filipe da Veiga Durão, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

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

Aos meus Pais ...

Agradecimentos

O trabalho apresentado não teria sido possível sem a colaboração e apoio de algumas pessoas e instituições. Aproveito o ensejo para expressar a minha sincera gratidão em especial:

À minha orientadora, Professora Doutora Margarida Gonçalves, pelo empenho, disponibilidade e paixão que coloca nas relações profissionais. Obrigado por compartilhar o seu conhecimento assim como as preciosas sugestões e críticas indispensáveis à realização dos artigos e da tese.

Ao meu coorientador, Professor Doutor Jorge Martins, pela disponibilidade, prontidão, partilha de conhecimentos e contribuições para este trabalho. Grato por ter disponibilizado o LaMoTa para a realização dos ensaios em motor.

Às Professoras Doutoradas Benilde Mendes e Ana Luísa Fernando, respetivamente ex-coordenadora e coordenadora do programa doutoral, obrigado pelo empenho e dignidade que souberam demonstrar na orientação do mesmo.

Da minha passagem pela Universidade do Minho recordo com particular simpatia a colaboração do Professor Doutor Francisco Brito e dos colegas Joaquim Costa, Tiago Abrantes e Adriano Sousa na realização dos ensaios em motor.

Agradeço aos investigadores e funcionários do DCTB e do laboratório de análise REQUIMTE em particular ao Doutor Jorge Costa, à D. Lurdes e à D. Rita.

À Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre e aos Professores Doutora Anabela Oliveira (que, entretanto, nos deixou) e ao Doutor Paulo Brito responsáveis pelo Laboratório de Química e Bioquímica por terem tornado possível o uso de muitos equipamentos.

À minha colega Ana Paula Oliveira, pelo apoio, ajuda e conselhos, pela amizade e incentivo ao longo destes anos de trabalho. Não podia ter arranjado melhor companheira.

Aos meus colegas Catarina Nobre e Octávio Alves pelo apoio no laboratório e amizade que se foi cimentando ao longo destes anos de trabalho.

A todos os colegas de laboratório e de gabinete, Ana Sofia Cruz, Andrei Longo, Carolina Rodrigues, Fernando Cativa, João Pires, Liliana Serrano, Leandro Gomes, Margarida Santos e Ricardo Correia por todo o apoio, boa disposição e companheirismo. Vocês tornaram esta viagem mais divertida!

Aos colegas do BioBIP Roberta Panizio e Luís Calado pelo apoio prestado no Laboratório de Química e Bioquímica da ESTG.

Resta-me agradecer a todos os que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha filha Filipa, foi ela que me incentivou a inscrever no programa doutoral, por me apoiar mesmo quando estava desanimado. À minha cara metade Olinda por teres vivido cada minuto deste empreendimento, estou verdadeiramente agradecido pelo apoio, paciência e encorajamento.

Finalmente um agradecimento à FCT/UNL que suportou uma parte das propinas no âmbito do protocolo com o Instituto Politécnico de Portalegre.

Resumo

Os óleos e gorduras residuais são produzidos em grandes quantidades por vários processos, apresentam elevados teores de carbono, mas nem sempre são apropriados para a produção de biodiesel. As suas características de imiscibilidade com água e baixa biodegradabilidade desaconselham a sua eliminação em estações de tratamento de águas residuais ou aterros pelo que urge encontrar vias alternativas para a sua valorização energética ou material.

Neste trabalho estudou-se a conversão termoquímica de óleos e gorduras residuais em biolíquidos e biocarvões seguindo três abordagens distintas: a) pirólise em atmosferas de vácuo, azoto ou metano, com ou sem adição de catalisadores b) co-pirólise a baixa temperatura de misturas de lípidos residuais e biomassa lenhocelulósica e c) conversão hidrotérmica com destilação simultânea de misturas de resíduos lipídicos ou bio-óleos de pirólise com biomassa lenhocelulósica, na presença de gasóleo e água.

A pirólise em atmosferas de vácuo, azoto ou metano permitiu obter bio-óleos com rendimentos entre 52,6% a 86,1%, teores de carbono superiores a 80% e com poder calorífico inferior (PCI) entre 40,3 MJ.kg⁻¹ e 44,3 MJ.kg⁻¹. Os produtos gasosos apresentaram PCI entre 15,2 MJ.Nm⁻³ e 27,5 MJ.Nm⁻³ e os biocarvões entre 25,4 MJ.kg⁻¹ e 39,4 MJ.kg⁻¹, valores adequados à utilização destes produtos como biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos. A utilização de metano favoreceu a formação de gases, de componentes com mais de 10 átomos de carbono e diminuiu a concentração de hidrocarbonetos aromáticos. A utilização de carbonato e bicarbonato de sódio como catalisadores teve os mesmos efeitos que o metano, mas contribuiu também para uma redução de componentes oxigenados e aumento do PCI dos bio-óleos.

Uma parte dos bio-óleos produzidos foi destilada e a fração obtida até 195 °C (pirogasolina) foi combinada com gasolina e etanol, sob a forma de misturas binárias e ternárias com taxas de incorporação de biocombustível de 5% e 10%. Estas misturas foram avaliadas como combustíveis num motor de 1,6 litros de ignição comandada, montado numa bancada de ensaios equipada com freio dinamométrico, para determinação do desempenho (binário, consumo e rendimento) e das emissões associadas (CO, HC e NO_x).

As misturas ternárias permitiram obter ganhos de binário entre 0,8% e 3,1% em relação à gasolina. Todas as misturas com inclusão de pirogasolina, etanol ou ambos apresentaram emissões de CO e de hidrocarbonetos não queimados comparáveis às produzidas quando se utilizou 100% gasolina.

A co-pirólise a baixa temperatura (300 °C e 350 °C) de misturas de lípidos residuais e biomassa lenhocelulósica, permitiu obter bio-óleos com poder calorífico superior (PCS) entre 37,8 MJ.kg⁻¹ e 43,4 MJ.kg⁻¹ e biocarvões com PCS entre 24,3 MJ.kg⁻¹ e 36,6 MJ.kg⁻¹. A presença de biomassa exerceu um efeito catalítico permitindo a decomposição dos lípidos a baixa temperatura, mas só a 350 °C se observou uma decomposição extensa da cadeia lateral dos ácidos gordos. A presença de biomassa aumentou significativamente a formação de biocarvões, mas também de uma fase aquosa que requer tratamento apropriado.

A conversão de lípidos ou de bio-óleos na presença de biomassa lenhocelulósica, gasóleo e água foi avaliada de acordo com um processo designado por conversão hidrotérmica com destilação simultânea (SD-HTC). Neste processo que ocorreu à pressão atmosférica e na gama de temperaturas correspondentes à destilação do gasóleo observou-se que os óleos vegetais e os bio-óleos sofreram decomposição e fracionamento sendo os produtos formados recuperados entre a fase orgânica, a fase aquosa e o biocarvão. O gasóleo favorece a co-destilação de componentes dos bio-óleos e da água adicionada ou formada nos processos de desidratação. A biomassa favorece a decomposição dos materiais por efeito catalítico da sua fração mineral e permite a formação de biocarvões. A presença de água no reator, particularmente acima de 100 °C (vapor superaquecido) favorece as reações de decomposição hidrotérmica e favorece a migração de componentes dos bio-óleos para a estrutura do carvão. O processo apresentou uma eficiência energética de 71,9% a 86,8%.

Os processos estudados demonstraram a viabilidade de diferentes estratégias de valorização de óleos e gorduras residuais, que são compatíveis com misturas heterogêneas, com elevados teores de água e ácidos gordos livres ou mesmo outros contaminantes, permitindo assim a sua remoção dos sistemas de tratamento de resíduos e a sua valorização numa estratégia de economia circular.

Palavras-chave: Óleos e gorduras residuais, biomassa, pirólise, carbonização hidrotérmica com destilação simultânea, bio-óleos, biocarvões, biocombustíveis, motores de ignição comandada.

Abstract

Residual oils and fats are produced in large quantities by various processes, despite have high levels of carbon they are not always suitable to produce biodiesel. Its characteristics of immiscibility with water and low biodegradability advise against its elimination in wastewater treatment plants or landfills, so it is crucial to find alternative routes for its energy or material recovery.

In this work, the thermochemical conversion of residual oils and fats into bioliquids and biochars was studied following three different approaches: a) pyrolysis in vacuum, nitrogen or methane atmospheres, with or without the addition of catalysts b) low co-pyrolysis temperature of mixtures of residual lipids and lignocellulosic biomass and c) hydrothermal conversion with simultaneous distillation of mixtures of lipid residues or pyrolysis bio-oils with lignocellulosic biomass, in the presence of diesel and water.

Pyrolysis in vacuum, nitrogen or methane atmospheres allowed bio-oils to be obtained with yields ranging between 52.6% to 86.1%, carbon levels above 80% and with lower heating value (LHV) between 40.3 MJ.kg⁻¹ and 44.3 MJ.kg⁻¹. The gaseous products presented LHV between 15.2 MJ.Nm⁻³ and 27.5 MJ.Nm⁻³ and the biochars between 25.4 MJ.kg⁻¹ and 39.4 MJ.kg⁻¹, values suitable for the use of these products as solid, liquid and gaseous biofuels. Whereas, the use of methane favored the formation of gases, of components with more than 10 carbon atoms and decreased the concentration of aromatic hydrocarbons. The use of sodium carbonate and bicarbonate as catalysts had the same effects as methane, but also contributed to a reduction in oxygenated components and an increase in the LHV of bio-oils.

A part of the bio-oils produced was distilled and the fraction obtained up to 195 °C (pyrogasoline) was combined with gasoline and ethanol, to form binary and ternary mixtures with biofuel incorporation rates of 5% and 10%. These mixtures were then evaluated as fuels in a 1.6L spark-ignition engine, on a test bench, equipped with a dynamometer brake, for determination of performance (torque, consumption, and efficiency) and associated emissions (CO, HC and NO_x). The ternary mixtures allowed the obtention of torque gains between 0.8% and 3.1% in comparison to gasoline. All mixtures with the inclusion of pyrogasoline, ethanol or both had comparable emissions of CO and unburned hydrocarbons than those produced when using 100% gasoline.

The low temperature co-pyrolysis (300 °C and 350 °C) of mixtures of residual lipids and lignocellulosic biomass, allowed to obtain bio-oils with higher heating value (HHV) between 37.8 MJ.kg⁻¹ and 43.4 MJ.kg⁻¹ and biochars with HHV between 24.3 MJ.kg⁻¹ and 36.6 MJ.kg⁻¹. The presence of biomass exerted a catalytic effect allowing the decomposition of lipids at low temperature, however the extensive decomposition of the side chain of fatty acids was only observed at 350 °C. The presence of biomass significantly increased the formation of biochars, but also an aqueous phase that would require an appropriate treatment.

The conversion of lipids or bio-oils in the presence of lignocellulosic biomass, diesel and water were evaluated according to a process called hydrothermal conversion with simultaneous distillation (SD-HTC). In this process, which occurred at atmospheric pressure and in a temperature range corresponding to the distillation of diesel, it was observed that vegetable oils and bio-oils underwent decomposition and fractionation, with the formed products recovered between the organic phase and the aqueous phase and the biochar. Diesel fuel favored the co-distillation of components from bio-oils and of the water added or formed during dehydration processes. Biomass favored the decomposition of materials by the catalytic effect of its mineral fraction and allowed the formation of biochars. The presence of water in the reactor, particularly above 100 °C (superheated steam) favored hydrothermal decomposition reactions as well as the migration of components from bio-oils to the coal structure. Overall, the process presented an energy efficiency of 71.9% to 86.8%.

The studied processes demonstrated the viability of different strategies for the valorization of residual oils and fats, which are compatible with heterogeneous mixtures, with high levels of water and free fatty acids or even other contaminants, thus allowing their removal from the treatment systems of waste and its recovery in a circular economy strategy.

Keywords: Residual oils and fats, biomass, pyrolysis, hydrothermal carbonization with simultaneous distillation, bio-oils, biochars, biofuels, spark-ignition engines.

CONTEÚDOS

CONTEÚDOS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xxi
SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 SOLUÇÕES PROPOSTAS E OBJETIVOS DO TRABALHO	3
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	5
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	11
RESUMO.....	11
2.1 MATÉRIAS-PRIMAS LIPÍDICAS COM POTENCIAL DE VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA	12
2.2 TECNOLOGIAS DE VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS LÍPIDICOS	16
2.2.1 <i>A transesterificação para a produção do biodiesel</i>	16
2.2.2 <i>A pirólise para a produção dos biocombustíveis líquidos e sólidos</i>	19
2.2.3 <i>A carbonização hidrotérmica</i>	31
2.3 UTILIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA.....	36
2.4 CONCLUSÕES	42
3. PRODUÇÃO DE BIOLÍQUIDOS E DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR PIRÓLISE DE LÍPIDOS.....	45
RESUMO.....	45
3.1 INTRODUÇÃO	46
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.2.1 <i>Matérias-primas usadas nos testes de pirólise</i>	51
3.2.2 <i>Testes de pirólise</i>	52
3.2.3 <i>Caracterização das matérias-primas e dos produtos de pirólise</i>	55

3.2.4	<i>Indicadores energéticos</i>	57
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.3.1	<i>Pirólise de azeite lampante, óleo de bagaço de azeitona e gordura avícola</i>	57
3.3.1.1	Características das matérias-primas	57
3.3.1.2	Rendimentos de produtos da pirólise e da destilação	58
3.3.1.3	Interpretação dos mecanismos de decomposição térmica através da distribuição do número de carbonos dos componentes dos biolíquidos destilados	60
3.3.2	<i>Pirólise de óleo de girassol usado e óleo alimentar usado</i>	66
3.3.2.1	Características das matérias-primas	66
3.3.2.2	Rendimentos de produtos da pirólise	67
3.3.2.2.1	Efeito da pressão	68
3.3.2.2.2	Efeito da temperatura	69
3.3.2.2.3	Efeito do tempo	70
3.3.2.2.4	Efeito da atmosfera	72
3.3.2.2.5	Efeito do catalisador	73
3.3.2.3	Características dos produtos gasosos	74
3.3.2.4	Características dos bio-óleos	76
3.3.2.5	Características dos bio-óleos destilados	81
3.3.2.6	Características dos produtos sólidos	87
3.3.2.7	Avaliação energética	90
3.4	CONCLUSÕES	91
4.	UTILIZAÇÃO DE PIROGASOLINA DERIVADA DE LÍPIDOS EM MOTORES DE IGNIÇÃO COMANDADA	95
	RESUMO	95
4.1	INTRODUÇÃO	96
4.1.1	<i>Combustíveis alternativos testados em motores de ignição comandada</i>	96
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	108
4.2.1	<i>Destilados dos bio-óleos de pirólise</i>	108
4.2.2	<i>Combustíveis usados nos testes em motor</i>	108
4.2.3	<i>Caracterização dos combustíveis</i>	109
4.2.4	<i>Configuração experimental</i>	110
4.2.5	<i>Parâmetros de desempenho</i>	112
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	114

4.3.1	<i>Fracionamento do bio-óleo de pirólise</i>	115
4.3.2	<i>Características da pirogasolina</i>	115
4.3.3	<i>Características dos combustíveis</i>	121
4.3.4	<i>Análise do desempenho</i>	123
4.3.4.1	Ensaio exploratório	123
4.3.4.2	Ensaio do segundo grupo	125
4.3.5	<i>Análise das emissões</i>	131
4.4	CONCLUSÕES	135
5. PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÕES E BIOLÍQUIDOS POR PIRÓLISE A BAIXA TEMPERATURA DE RESÍDUOS LIPÍDICOS COM INCORPORAÇÃO DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA		137
	RESUMO.....	137
5.1	INTRODUÇÃO	138
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	140
5.2.1	<i>Testes de pirólise</i>	140
5.2.2	<i>Caracterização das matérias-primas e dos produtos de pirólise</i>	141
5.2.3	<i>Indicadores energéticos</i>	143
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
5.3.1	<i>Características das matérias-primas</i>	144
5.3.2	<i>Rendimentos dos produtos de pirólise</i>	145
5.3.3	<i>Características dos produtos sólidos</i>	147
5.3.4	<i>Características dos produtos líquidos</i>	154
5.3.5	<i>Características dos produtos gasosos</i>	162
5.3.6	<i>Balço mássicos e energéticos</i>	162
5.4	CONCLUSÕES	167
6. CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA E DESTILAÇÃO SIMULTÂNEA DE MISTURAS DE LÍPIDOS E MATERIAIS LENHOCELULÓSICOS.....		169
	RESUMO.....	169
6.1	INTRODUÇÃO	170
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	173
6.2.1	<i>Identificação das misturas usadas no processo</i>	173
6.2.2	<i>Configuração experimental e recolha dos produtos</i>	175
6.2.3	<i>Caracterização das matérias-primas e dos produtos</i>	176

6.2.4 Indicadores energéticos	177
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	178
6.3.1 Características das matérias-primas	178
6.3.2 Rendimentos de produtos	182
6.3.3 Características dos produtos gasosos.....	185
6.3.4 Características da fração orgânica	188
6.3.5 Características da fase aquosa	195
6.3.6 Características dos sólidos.....	198
6.3.7 Diagrama de van Krevelen das matérias-primas e dos produtos do processo SD-HTC	200
6.3.8 Balanço mássicos e energéticos	201
6.4 CONCLUSÕES.....	203
7. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	205
7.1 CONCLUSÕES.....	205
7.2 TRABALHOS FUTUROS	208
REFERÊNCIAS.....	209
ANEXOS	233

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Rendimento dos produtos da pirólise lenta e rápida do óleo de colza (Onay and Kockar, 2003).	21
Figura 2. 2 – Rendimentos mássicos das frações C1-C4, C5-C9, C10-C14 e C15-C21 em função da massa de catalisador (Billaud et al., 2004).	24
Figura 2. 3 – Hidroconversão de triglicéridos em alcanos (Huber, O'Connor and Corma, 2007).	30
Figura 3. 1 – Diagrama dos processos a que foram submetidos as matérias-primas e os produtos líquidos de pirólise.	51
Figura 3. 2 – Diagrama da instalação de pirolise.	52
Figura 3. 3 – Distribuição do número de carbonos dos componentes dos biolíquidos destilados (F1 - Fração leve e F2 - Fração pesada) obtidas das três matérias-primas, sob vácuo inicial, a 420 °C e durante 30 min (Durão et al., 2018).	61
Figura 3. 4 – Representação esquemática das principais vias para a decomposição termoquímica do ácido oleico.	62
Figura 3. 5 – Representação esquemática da decomposição sequencial do ácido esteárico após descarboxilação sob condições pirolíticas.	63
Figura 3. 6 – Distribuição do número de carbonos das frações destiladas (F1 - Fração leve e F2 - Fração pesada) dos biolíquidos do OHO obtidos por pirólise em atmosferas de azoto ou metano (pressão inicial = 3 bar), a 420 °C e durante 10 min (Durão et al., 2018).	64
Figura 3. 7 – Concentrações relativas de componentes aromáticos e alifáticos presentes nos biolíquidos obtidos por pirólise do azeite lampante, durante 10 min, a 420 °C e atmosferas de vácuo inicial, azoto ou metano (Durão et al., 2018).	65
Figura 3. 8 – FT-IR do OGU e do OAU.	66
Figura 3. 9 – Rendimentos de produtos da pirólise obtidos às pressões de 2 bar, 4 bar e 6 bar com CH ₄ , a 420 °C e 20 min.	68
Figura 3. 10 – Rendimentos de produtos da pirólise obtidos às temperaturas de 400 °C, 420 °C e 440 °C em atmosfera de CH ₄ a 4 bar e 20 min.	69
Figura 3. 11 – Rendimentos de produtos da pirólise obtidos para tempos de residência de 10 min, 20 min ou 30 min em atmosfera de CH ₄ a 4 bar e 420 °C.	70
Figura 3. 12 – Rendimentos de produtos da pirólise do OGU obtidos em atmosfera de CH ₄ ou em vácuo (<0), a 420 °C, para 10 min, 20 min ou 30 min.	72

Figura 3. 13 – Rendimentos de produtos da pirólise do OGU obtidos sem catalisador, com bicarbonato de sódio (BS) e com carbonato de sódio (CS) em atmosfera de CH ₄ ou vácuo, a 420 °C e 20 min.	73
Figura 3. 14 – FT-IR dos bio-óleos de pirólise de OGU não catalisado e catalisado com BS e CS em atmosfera de CH ₄ a 4 bar, a 420 °C e 20 min.	79
Figura 3. 15 – Bio-óleos destilados da pirólise do OGU e OAU.	81
Figura 3. 16 – Distribuição dos componentes pelo número de carbonos visando a avaliação do efeito da atmosfera para 30 min.	85
Figura 3. 17 – Distribuição número de carbonos dos componentes dos bio-óleos destilados obtidos por pirólise de OGU, com vácuo inicial, sem adição de catalisador ou com adição de carbonato e bicarbonato de sódio. a) Fração 1 (destilada até 150°C) e b) Fração 2 (destilada entre 150°C e 250 °C).	86
Figura 3. 18 – Razão entre componentes alifáticos e componentes aromáticos das frações destiladas a partir dos bio-óleos obtidos por pirólise de OGU, com vácuo inicial, sem adição de catalisador ou com adição de carbonato e bicarbonato de sódio.	87
Figura 4. 1 – Processos a que foram submetidos os produtos líquidos de pirólise. ..	108
Figura 4. 2 – Motor TU5 JP4	111
Figura 4. 3 – Dinamómetro Telma CC-125.....	111
Figura 4. 4 – Mapa da ignição	112
Figura 4. 5 – Analisador de gases AVL DIGAS 4000 Light.....	112
Figura 4. 6 – Perfil cromatográfico da fração F1 (pirogasolina) obtida por destilação do bio-óleo de pirólise de lípidos com indicação dos principais componentes alcanos.	116
Figura 4. 7 – Distribuição do número de carbono da pirogasolina avaliada como a soma das áreas cromatográficas relativas dos componentes com o mesmo número de carbono.	117
Figura 4. 8 – Espectro FT-IR de uma amostra de gasolina e de pirogasolina utilizada nos testes do motor.....	118
Figura 4. 9 – Ampliação do intervalo entre 3050-2800 cm ⁻¹ do espectro de IV.	119
Figura 4. 10 – Ampliação do intervalo entre 1780-1480 cm ⁻¹ do espectro de IV.	119
Figura 4. 11 – Ampliação do intervalo entre 1480-680 cm ⁻¹ do espectro de IV.	120
Figura 4. 12 – Curvas de binário e avanço da ignição para MBT para os diferentes combustíveis (Durão et al., 2021).....	124

Figura 4. 13 – Curvas de binário (a cheio) e de avanço da ignição (a tracejado) dos combustíveis usados nos testes em motor (Durão et al., 2020).	125
Figura 4. 14 – Variações de binário dos vários combustíveis em relação à gasolina.	127
Figura 4. 15 – Consumo de energia para os diferentes combustíveis.....	128
Figura 4. 16 – Consumo de energia específico ao freio para os diferentes combustíveis.....	129
Figura 4. 17 – Curvas de rendimento efetivo dos combustíveis usados nos testes. .	130
Figura 4. 18 – Diferenças de rendimento das misturas de combustíveis em relação à gasolina.	131
Figura 4. 19 – Emissões de CO dos combustíveis usados nos testes.....	132
Figura 4. 20 – Emissões de UHC dos combustíveis usados nos testes.....	133
Figura 4. 21 – Emissões de NO _x dos combustíveis usados nos testes.....	134
Figura 5. 1 – Rendimentos dos produtos da pirólise do OAU com incorporação de 0%, 9%, 23% e 38 %m/m de BP, a 300 °C (cima) e 350 °C (baixo), durante 60 min e sob vácuo inicial.....	146
Figura 5. 2 – Diagrama de van Krevelen dos reagentes (OAU e BP) e dos produtos sólidos da pirólise do OAU com incorporação de 0%, 9%, 23% e 38 %m/m de BP obtidos a 300 °C e 350 °C.....	149
Figura 5. 3 – PCS das misturas de reagentes e dos carvões da pirólise respetivos para 300 °C e 350 °C.	150
Figura 5. 4 – Curvas da perda de massa dos carvões de pirólise e dos reagentes com a temperatura.....	151
Figura 5. 5 – Diagrama de van Krevelen dos reagentes (OAU e BP) e dos bio-óleos da pirólise do OAU com incorporação de 0%, 9%, 23% e 38 %m/m de BP, obtidos a 300 °C e 350 °C.	155
Figura 5. 6 – PCS dos bio-óleos de pirólise a 300 °C e 350 °C e das misturas dos reagentes correspondentes.....	156
Figura 5. 7 – Perfis cromatográficos do bio-óleo de pirólise com 0% de BP a 300 °C (vermelho) e a 350 °C (azul).	157
Figura 5. 8 – Perfis cromatográficos do bio-óleo de pirólise a 350 °C com 0% BP (azul) e com 9% BP (preto).....	158
Figura 5. 9 – Distribuição dos componentes dos bio-óleos de pirólise em função do seu peso molecular.....	159

Figura 5. 10 – Perfil cromatográfico das fases aquosas obtidos da pirólise de misturas de OAU com 9% de BP a 300 °C (vermelho) e com 38% de BP a 350 °C (preto).	161
Figura 5. 11 – Representação do fator de densificação dos bio-óleos e dos biocarvões em função do respetivo rendimento mássico.	164
Figura 5. 12 – Representação do poder calorífico superior dos produtos em função da energia recuperada.	165
Figura 5. 13 – Poder calorífico superior dos produtos sólidos e líquidos em função da eficiência energética (η) do processo.	166
Figura 6. 1 – Esquema do projeto experimental: Destilação simultânea e conversão hidrotérmica de misturas de biolíquido e biomassa de pinho na presença de gasóleo nas modalidades: a) com adição de água no reator (SD-HTC – W_{in}) ou b) com adição de água no recipiente de recolha dos destilados (SD-HTC – W_{out}).	173
Figura 6. 2 – Espectros de IV dos três biolíquidos usados no processo.	180
Figura 6. 3 – Diferenças de rendimento das misturas relativamente à mistura de referência BP100+ W_{in}	184
Figura 6. 4 – Espectros de IV do BOL e das frações orgânicas do BOL56+BP44+ W_{in} e do BOL56+BP44+ E_{in}	191
Figura 6. 5 – Espectros de IV do OGU e da fração orgânica do OGU56+BP44+ W_{in}	192
Figura 6. 6 – Espectros de IV do BOP e da fração orgânica do BOP56+BP44+ W_{in}	193
Figura 6. 7 – Distribuição dos compostos, por número de carbonos dos produtos orgânicos.	194
Figura 6. 8 – O diagrama a) mostra as matérias-primas líquidas e os produtos orgânicos do processo e b) mostra a biomassa de pinho e os carvões do processo	200

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Influência da temperatura na repartição dos produtos obtidos por pirólise do óleo de canola (Idem, Katikaneni and Bakhshi, 1996).....	22
Tabela 2. 2 – Rendimentos mássicos dos produtos da pirólise dos ésteres metílicos do óleo de colza (Billaud <i>et al.</i> , 2004).	22
Tabela 2. 3 – Rendimentos mássicos dos produtos de clivagem catalítica do EMOC a 400 °C para 5 g, 10 g, 20 g, 30 g e 40 g de alumina ativada (Billaud <i>et al.</i> , 2004).	23
Tabela 2. 4 – Rendimento (% molar) dos produtos da reação de clivagem catalítica de óleo de colza em função da temperatura, na presença de zeólitos (Huber, Iborra and Corma, 2006).	25
Tabela 2. 5 – Rendimentos mássicos de produtos de pirólise dos óleos de cártamo e de soja em atmosfera de azoto e argon (Schwab <i>et al.</i> , 1988).....	26
Tabela 2. 6 – Rendimentos mássicos dos produtos de pirólise do EMOC em atmosfera de azoto ou vapor de água (Billaud <i>et al.</i> , 2004).	26
Tabela 2. 7 – Identificação dos biocombustíveis disponíveis comercialmente (Rutz and Janssen, 2008; Demirbas, 2010; IEA, 2011; IEA-ETSAP, 2013; IEA-AMF, 2020).	38
Tabela 2. 8 – Diferentes formulações de combustíveis comerciais contendo biocombustíveis disponíveis em vários países (Directive 2003/30, 2003; Ekbom <i>et al.</i> , 2003; Elsbett and Bialkowsky, 2003; Huber, O'Connor and Corma, 2007; DL 89/2008, 2008; Kalnes <i>et al.</i> , 2008; IEA, 2011; EurObserv'ER, 2012; IEA-ETSAP, 2013; Topgül, 2015; IEA-AMF, 2020).....	40
Tabela 3. 1 – Identificação dos ensaios de pirólise (14) de conversão de azeite lampante, óleo de bagaço de azeitona e gordura avícola e as respetivas condições experimentais.....	53
Tabela 3. 2 – Identificação dos ensaios de pirólise (21) do segundo grupo e as condições experimentais.....	54
Tabela 3. 3 – Propriedades das matérias-primas utilizadas nos ensaios de pirólise...	57
Tabela 3. 4 – Rendimentos de produtos da pirólise e da destilação dos biolíquidos para a condição de pirólise a 420 °C.....	59
Tabela 3. 5 – Composição, poder calorífico e propriedades físico-químicas das matérias-primas.	66

Tabela 3. 6 – Composição (%v/v) e poder calorífico inferior (PCI) estimado dos produtos gasosos da pirólise.....	74
Tabela 3. 7 – Valores da massa volúmica (ρ) e do poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos de pirólise.	77
Tabela 3. 8 – Números de onda (cm^{-1}) das bandas principais e os grupos funcionais atribuídos aos FT-IR dos bio-óleos da Figura 3. 14 (Coates, 2006; OChemOnline, 2016).....	80
Tabela 3. 9 – Valores do rendimento, da massa volúmica e do poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos destilados.	82
Tabela 3. 10 – Valores da composição elementar e do PCS dos produtos sólidos da pirólise.	88
Tabela 3. 11 – Resultados da densificação energética (DE) e da energia recuperada (ER) pelos produtos.	90
Tabela 4. 1 – Combustíveis alternativos para motores de IC.....	96
Tabela 4. 2 – Combustíveis alternativos testados na forma pura e comparados à gasolina pura em motores IC operados em condições equivalentes.	99
Tabela 4. 3 – Combustíveis alternativos testados na forma de misturas binárias com gasolina e comparados à gasolina pura em motores IC operados em condições equivalentes.....	100
Tabela 4. 4 – Combustíveis alternativos incorporados em misturas ternárias com gasolina em motores de IC.	105
Tabela 4. 5 – Combustíveis utilizadas nos ensaios do motor.	108
Tabela 4. 6 – Especificações técnicas do motor a gasolina 1,6i 16v (Owners Club 206cc, 2019; Motor Car, 2020).....	111
Tabela 4. 7 – Números de onda (cm^{-1}) das bandas principais da gasolina e da pirogasolina e dos grupos funcionais atribuídos (Coates, 2006; OChemOnline, 2016).....	120
Tabela 4. 8 - Propriedades dos combustíveis de base usados na formulação das misturas utilizadas nos testes do motor.....	122
Tabela 4. 9 – Características dos combustíveis (PCI e AFR) usados nos testes do motor.....	122
Tabela 5. 1 – Propriedades do óleo alimentar usado residual (OAU) e da biomassa de pinho (BP) (Durão <i>et al.</i> , 2019).....	144
Tabela 5. 2 – Propriedades das misturas de OAU para diferentes taxas de incorporação de BP.....	145

Tabela 5. 3 – Teores de humidade (H), matéria volátil (MV), cinzas (C) e carbono fixo (CF) (%m/m) dos carvões de pirólise.	148
Tabela 5. 4 – Capacidade de adsorção e eficiência de remoção do contaminante (azul-de-metileno) pelos carvões obtidos por pirólise a 350 °C medidas de imediato e após estabilização de 24 horas.	153
Tabela 5. 5 – Composição e propriedades dos bio-óleos de pirólise.	154
Tabela 5. 6 – Teores de compostos fenólicos totais presentes na fase aquosa.	160
Tabela 5. 7 – Valores calculados da densificação energética e da energia recuperada por cada produto bem como da eficiência energética do processo.	163
Tabela 6. 1 – Codificação das misturas e identificação das matérias-primas usadas e das proporções entre as mesmas.	174
Tabela 6. 2 – Composição e propriedades das matérias-primas (como recebido).	179
Tabela 6. 3 – Números de onda (cm ⁻¹) das principais bandas do bio-óleo de pinho (BOP), bio-óleo de lípidos (BOL) e óleo de girassol usado (OGU) e os grupos funcionais atribuídos (Coates, 2006; OChemOnline, 2016).	181
Tabela 6. 4 – Rendimentos de produtos gasosos, líquidos e sólidos do processo (%m/m).	183
Tabela 6. 5 – Composição e poder calorífico inferior (PCI) estimado dos produtos gasosos.	186
Tabela 6. 6 – Propriedades das frações orgânicas obtidas pelo processo.	189
Tabela 6. 7 – Propriedades das fases aquosas obtidas pelo processo.	196
Tabela 6. 8 – Propriedades dos sólidos obtidos no processo SD-HTC.	198
Tabela 6. 9 – Valores calculados da densificação energética de cada produto e da energia recuperada por cada produto bem como os da eficiência energética do processo.	201

SIGLAS E ABREVIATURAS

°C	-	Grau Celsius
ABE	-	Acetona-butanol-etanol
AFR	-	Razão ar-combustível estequiométrica
AG	-	Ácido gordo
AGL	-	Ácido gordo livre
b.s.	-	Base seca
BSFC	-	Brake specific fuel consumption
BTE	-	Brake thermal efficiency
BTX	-	Benzeno, tolueno e xileno
cc	-	cm ³
CH ₄	-	Metano
CO	-	Monóxido de carbono
CO ₂	-	Dióxido de carbono
DPPO	-	Distilled Plastic Pyrolysis Oil
EBB	-	European Biodiesel Board
EGR	-	Exhaust Gas Recirculation
EIA	-	U.S. Energy Information Administration
EMOC	-	Ésteres metílicos de óleo de colza
EN	-	European Normalization

<i>et al.</i>	- e outros (do latim et alia)
ETAR	- Estação de Tratamento de Águas Residuais
ETBE	- Ethyl tertiary butyl ether
E85	- Mistura de gasolina com 85 %v/v de etanol
FFV	- Flexible-fuel vehicle
GEE	- Gases com Efeito de Estufa
GEM	- Mistura de três combustíveis: Gasolina, Etanol e Metanol
GLF	- Gasoline-like fuel
H	- Hora
HC	- Hidrocarboneto
H ₂	- Hidrogénio molecular
HTC	- Hydrothermal carbonization
IBE	- Isopropanol-butanol-etanol
IC	- Ignição Comandada
MBT	- Maximum Brake Torque (máximo binário efetivo)
min	- Minuto
MON	- Motor Octane Number
MPFI	- Multi Point Fuel Injection
MTBE	- Methyl tertiary butyl ether
N	- Velocidade de rotação do motor
N ₂	- Azoto molecular

NO _x	-	Óxidos de azoto
O ₂	-	Oxigénio molecular
OAU	-	Óleo alimentar usado
OVH	-	Óleo Vegetal Hidrogenado
OSB	-	Óleo de sementes de borracha
PCI	-	Poder Calorífico Inferior
PCS	-	Poder Calorífico Superior
PM	-	Particulate Matter
PMS	-	Ponto Morto Superior
PPO	-	Plastic pyrolysis oil
RON	-	Research Octane Number
rpm	-	Rotações por minuto
RSU	-	Resíduos sólidos urbanos
S	-	Enxofre
UE / EU	-	União Europeia / European Union
UHC	-	Unburned hydrocarbons
TAG	-	Triglicérido
TPO	-	Tyres Pyrolysis Oil
WOT	-	Wide Open Throttle
ρ	-	Massa volúmica
η_e	-	Rendimento efetivo

- \dot{m}_f - Caudal mássico do combustível
- ε_v - Eficiência volumétrica
- \dot{W}_e - Potência efetiva

No capítulo 4 é usado a abreviatura “Xn” para identificar as misturas binárias de gasolina com biocombustível, onde o “X” identifica o nome do biocombustível e “n” a percentagem desse biocombustível incorporado na mistura.

Capítulo 1

Introdução

1.1 MOTIVAÇÃO

Os automóveis fazem parte do modo de vida atual e as indústrias conexas são fontes de emprego e crescimento. Estima-se que em 2016 existissem mais de 1320 milhões de automóveis de passageiros, pesados e pesados de passageiros a circular pelo planeta (Davis, Diegel and Boundy, 2011; Sousanis, 2011; Chesterton, 2020); e algumas dezenas de milhões de novas viaturas são adicionados a cada ano à frota em circulação (em 2016, as vendas globais foram superiores a 90 milhões de unidades) (Wardsauto.com, 2017).

Em 2050 mais de metade dos veículos ligeiros de passageiros vendidos continuarão a ser equipados com motores de ignição comandada (IC) que consomem predominantemente gasolina ou gás natural comprimido / gás de petróleo liquefeito (CNG/LPG) e motores híbridos (Cazzola, 2015).

Os motores de combustão interna irão, pois, continuar a ser por mais algum tempo o principal meio de propulsão dos automóveis. O consumo de combustíveis fósseis acarreta a "produção" de poluentes (HC, PM) e dióxido de carbono (CO₂). Estes poluentes potenciam problemas de saúde e degradação ambiental e o CO₂ é um dos principais gases impulsionadores do efeito de estufa com forte impacto nas alterações climáticas (Abdel-Rahman, 1998; Coelho and Costa, 2007).

Os biocombustíveis, a par da eficiência energética, encontram-se entre as alternativas disponíveis para mitigar as emissões (Poulopoulos, Samaras and Philippopoulos, 2001; Shenghua *et al.*, 2007; IEA, 2011) e apresentam a vantagem, em relação a outras fontes de energia renovável, de permitirem que se continuem a usar os mesmos tipos de motores e infraestruturas de apoio (Pulkrabek, 1997).

Não é exequível substituir a totalidade dos consumos de combustíveis fósseis por biocombustíveis no curto ou médio prazo (Annex and OECD-FAO, 2008) com exceção possivelmente do Brasil (IEA, 2011). Assim, a utilização de biocombustíveis em particular os biocombustíveis avançados constituirá uma solução viável mas transitória, enquanto não for possível atingir a total descarbonização do sector dos transportes (IEA-RETD, 2015; APA, 2019a, 2019b).

O uso dos biocombustíveis na UE é regulado pelas seguintes diretivas: 2009/28/CE, 2009/30/CE, 2015/1513/EU e 2018/2001/EU e as emissões dos automóveis novos de passageiros são ajustadas pelo regulamento nº 333/2014/EU. A diretiva da energia de fontes renováveis (FER) (2009/28/CE) vem fixar uma quota mínima de 10% de FER a ser utilizada pelo sector rodoviário para 2020 e estabelece que os biocombustíveis obtidos a partir de desperdícios, resíduos e materiais lenhocelulósicos sejam contabilizados duas vezes para o objetivo de redução de emissões previsto na diretiva. A diretiva da qualidade dos combustíveis (2009/30/CE) vem definir o aumento de incorporação do bioetanol na gasolina até ao limite de 10 %v/v e do biodiesel no diesel até 7 %v/v. A diretiva 2015/1513/CE vem promover uma reorientação para o objetivo dos 10% de FER: a contribuição dos biocombustíveis de primeira geração (1G) não deverá exceder 7% do consumo final de energia e os restantes 3% devem ser alcançados através dos biocombustíveis avançados (OAU, gorduras animais, materiais lenhocelulósicos e algas) ou da eletricidade renovável. A diretiva 2018/2001/EU vem estabelecer para o sector dos transportes a meta de 14% de FER, um limite de 7% de participação dos biocombustíveis de 1G no transporte rodoviário e ferroviário e uma parcela mínima de biocombustíveis avançados de 3,5% até 2030. Nestes biocombustíveis avançados incluem-se os obtidos por processos termoquímicos de conversão de resíduos em biocombustíveis. O regulamento nº 333/2014 vem estabelecer o limite de 95 g de CO₂/km em 2020 para os automóveis novos (Directiva 2009/28, 2009; Directiva 2009/30, 2009; Regulation (EU) N° 333/2014, 2014; Directive 2015/1513, 2015; Directive 2018/2001, 2018).

As alterações introduzidas nos padrões de consumo têm-se traduzido na produção máxica de resíduos (Commission of the European Communities, 2008). Para os resíduos, a diretiva 2008/98/CE estabelece uma hierarquia para as várias formas de valorização (Directive 2008/98, 2008). De acordo com esta mesma diretiva, os Estados Membros devem tomar medidas para encorajar a recolha seletiva e o tratamento, reciclagem e

valorização de bioresíduos de forma a satisfazer um elevado nível de proteção ambiental.

Um dos fluxos de resíduos com impacto ambiental assinalável e que é produzido em quantidades significativas é o óleo alimentar usado (OAU). A gestão dos OAU produzidos pelos sectores industrial, hotelaria, restauração e doméstico é suportada por um quadro jurídico específico. Este quadro legal visa a implementação de circuitos de recolha seletiva, transporte, tratamento e valorização, por operadores devidamente licenciados (DL 267/2009, 2009; APA, 2015).

Os OAU eram habitualmente utilizados no fabrico de sabão e tinham ainda algumas aplicações na indústria química, de lubrificantes e do biodiesel. A valorização energética destes resíduos permite substituir algum combustível fóssil. Apesar dos aproveitamentos citados, uma percentagem significativa destes resíduos acabam depositados em aterro ou coincinerados não sendo este o destino mais adequado (Hsu and Liu, 2011; Lombardi, Mendecka and Carnevale, 2017; Wallace *et al.*, 2017). Este desaproveitamento energético deve-se sobretudo aos níveis de acidez altos, água e outros contaminantes destes resíduos que não cumprem os requisitos técnicos aplicáveis à produção de biodiesel.

Também no setor florestal e de processamento de madeiras são regularmente produzidas quantidades significativas de resíduos. Para além dos troncos das árvores usados nas indústrias de mobiliário e de construção, estima-se que sejam abandonados nas florestas cerca de $0,8 \text{ Mg} \cdot (\text{ha} \cdot \text{ano})^{-1}$ de resíduos lenhocelulósicos resultantes do corte e desbaste de espécies florestais em florestas constituídas por espécies folhosas e cerca de $1,3 \text{ Mg} \cdot (\text{ha} \cdot \text{ano})^{-1}$ desses resíduos em florestas de coníferas (Sintzoff and Martin, 2001). O processamento industrial de produtos de madeira representa outra fonte de desperdícios. Esta biomassa lenhocelulósica apesar de ser parcialmente valorizada na produção de biocombustíveis sólidos ainda é frequentemente deixada no ambiente florestal contribuindo para aumentar o risco de incêndios.

1.2 SOLUÇÕES PROPOSTAS E OBJETIVOS DO TRABALHO

Considerando:

- a) o fim anunciado dos biocombustíveis de 1G;
- b) o incentivo à valorização energética de resíduos lipídicos;
- c) a necessidade de substituir o biodiesel obtido por transesterificação por combustíveis avançados com maior semelhança com os combustíveis fósseis;
- d) já existirem biocombustíveis avançados apropriados à substituição do gasóleo nomeadamente os óleos vegetais hidrogenados (OVH) obtidos por hidroconversão catalítica de lípidos através do *Ecofining* (Kalnes *et al.*, 2008);
- e) que nenhum dos processos de conversão descritos anteriormente produz combustíveis que cubram a faixa que vai da gasolina ao querosene nem incluem a produção simultânea de outros tipos de biocombustíveis como os biocarvões;
- f) que uma percentagem significativa dos resíduos lipídicos, acabam depositados em aterro ou coíncinerados, não cumprem os requisitos dos processos de conversão atualmente usados;

Torna-se assim necessário inovar com novas matérias primas residuais, métodos alternativos de valorização energética, diversificação de produtos e testar novos biocombustíveis. Assim pretendeu-se:

Validar a utilização de diversos resíduos lipídicos como matérias-primas para a produção de bio-óleos e biocarvões, incluindo os resíduos com elevado grau de degradação como os resíduos obtidos após a filtração dos óleos alimentares usados (OAU) ou provenientes do processamento de aves;

Estudar a conversão conjunta de misturas de lípidos com materiais lenhocelulósicos;

Avaliar métodos alternativos de valorização energética nomeadamente a pirólise a baixa temperatura ou a carbonização hidrotérmica;

Avaliar as características dos novos biolíquidos e em particular testar o comportamento da sua fração mais leve (pirogasolina) como aditivo de gasolina em misturas

binárias ou em misturas ternárias incluindo etanol para utilização em motores de ignição comandada.

Este trabalho apresenta os seguintes contributos inovadores:

- a) Testou-se o uso de uma atmosfera de metano em pirólise térmica e catalítica de óleos e gorduras;
- b) Utilizou-se o bicarbonato de sódio como catalisador na pirólise de óleos e gorduras;
- c) Avaliou-se o uso de pirogasolina (destilado leve do bio-óleo de pirólise de lípidos) como biocombustível para suplementação de gasolina;
- d) Foram testadas misturas binárias e ternárias de gasolina, pirogasolina e etanol num motor de ignição comandada de série;
- e) Realizaram-se testes de pirólise a baixa temperatura com misturas de lípidos e materiais lenhocelulósicos visando a produção simultânea de bio-óleos e biocarvões;
- f) Avaliou-se o processo de carbonização hidrotérmica e destilação simultânea como processo de conversão de resíduos lipídicos e de fracionamento de bio-óleos de pirólise.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

As necessidades energéticas são suficientemente grandes e diversificadas não havendo soluções singulares para as matérias-primas e para os processos de conversão. Esta tese reflete esta abrangência sendo cientificamente constituída por duas partes, a avaliação de processos de conversão termoquímica (capítulos 3, 5 e 6) e a avaliação do comportamento de biocombustíveis avançados em motores de ignição comandada (capítulo 4).

A primeira linha de investigação foi desenvolvida no Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa (DTPB) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL) e a segunda linha de pesquisa foi executada no laboratório LaMoTa da Escola de Engenharia da Universidade do Minho. O trabalho divide-se em sete capítulos.

O capítulo 1, "**Introdução**", tem como objeto a identificação e a resposta aos problemas em estudo bem como a estrutura formal do trabalho.

No capítulo 2, "**Revisão da literatura**", é apresentado um trabalho de revisão geral onde são abordados os resíduos lipídicos usados nos testes, os diferentes processos de valorização utilizados e identificados os combustíveis líquidos atuais para motores de ignição comandada bem como os benefícios no desempenho e nas emissões.

No capítulo 3, "**Produção de biolíquidos e biocombustíveis por pirólise de lípidos**", são abordados a) os ensaios de pirólise rápida onde foram estudados a natureza das matérias primas, o tempo de permanência, o tipo de atmosfera e os catalisadores nos rendimentos e na qualidade dos produtos, e b) o fracionamento por destilação dos bio-óleos de pirólise. Os resultados deste capítulo foram disseminados através das publicações seguintes:

Durão, L., Gonçalves, M., Oliveira, A., Nobre, C., Mendes, B., Kolaitis, T., Tsoutsos, T. (2018) "Pyrolysis of lipid wastes under different atmospheres: Vacuum, nitrogen and methane", In: Vilarinho, Castro & Russo (Eds): *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*, pp. 425-431. Taylor & Francis Group ISBN: 978-1-138-19669-8 (Hbk), 978-1-315-20617-2 (eBook).

Durão, L.; Gonçalves, M.; Oliveira, A.; Kolaitis, T.; Nobre, C.; Tsoutsos, T.; Mendes, B. "Pyrolysis of olive husk oil and lampante olive oil under different atmospheres: vacuum, nitrogen and methane", International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, 20-22 July 2016, Rome (Italy), ScienceKNOW Conferences C.B. (eds), pp 430, 431 (ISBN: 978-84-944311-6-6).

Durão, L.; Gonçalves, M.; Martins, J.; Mendes, B. "Produção de biocombustíveis a partir da Pirólise de Óleos e Gorduras", Bioenergia Portugal - Fórum e Mostra Tecnológica, 28 e 29 maio 2015, Portalegre (Portugal), Livro de resumos pp 14.

Durão, L.; Gonçalves, M.; Oliveira, A.; Kolaitis, T.; Tsoutsos, T.; Mendes, B. "Vacuum pyrolysis of olive husk oil and high acidity olive oil" International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, 29-31 July 2014, Barcelona (Spain), Volume: International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, Instituto Politécnico de Portalegre (eds.), 109 pp (ISBN: 978-989-95089-4-1).

Está em redação um artigo adicional intitulado:

Durão, L., A. Longo & Gonçalves, M., "Pyrolysis of lipid wastes in vacuum and methane atmospheres in the presence of carbonate-based catalysts".

O capítulo 4, "**Utilização de biocombustíveis derivados de lípidos em motores de ignição comandada**", inclui: a) uma revisão bibliográfica das misturas binárias e ternárias utilizadas em motores e b) testes em motor alimentado com misturas binárias e ternárias formuladas a partir de gasolina aditivada com pirogasolina e etanol. Os resultados deste capítulo foram disseminados através das seguintes publicações:

Durão, L.; Costa, J.; Arantes, T.; Brito, F.P.; Martins, J.; Gonçalves, M. "Performance and Emissions of a Spark Ignition Engine Operated with Gasoline Supplemented with Pyrogasoline and Ethanol". *Energies* 2020, 13, 4671.

Durão, L.; Costa, J.; Gonçalves, M.; Brito, F.P.; Martins, J. "Performance of binary and ternary blends of gasoline, pyrogasoline and ethanol in spark ignition engines". *Progress in Industrial Ecology, An Int. J.*, 2021.

Durão, L., Costa, J., Brito, F., Martins, J., Gonçalves, M. "Desempenho de misturas binárias e ternárias de gasolina, biogasolina e etanol em motores de ignição comandada", *Proceedings of 5th Ibero-American Congress on Entrepreneurship, Energy, Environment and Technology (CIEEMAT)*, september 2019, Portalegre (Portugal).

Durão, L., Oliveira, A.P., Martins, J., Gonçalves, M. "Binary and ternary mixtures for spark ignition engines: A review", submetido à revista *Progress in Industrial Ecology, An Int. J.*, 2021, presentemente em revisão.

No capítulo 5, "**Produção de biocarvões e biolíquidos por pirólise a baixa temperatura de resíduos lipídicos com incorporação de biomassa lenhocelulósica**", foram

testadas a conversão por pirólise de matérias primas lipídicas em condições que favorecessem a produção de produtos sólidos incluindo a baixa temperatura e a biomassa de pinho. Os resultados deste capítulo foram disseminados através das seguintes publicações:

Durão L., Gonçalves M., Nobre C., Alves O., Brito P., Mendes B. "Production of High Calorific Value Biochars by Low Temperature Pyrolysis of Lipid Wastes and Lignocellulosic Biomass". In: Machado J. et al. (Eds): HELIX 2018, LNEE 505, pp. 655-661. Springer International Publishing AG. ISBN 978-3-319-91333-9, ISBN 978-3-319-91334-6 (eBook).

Durão, L., Nobre, C., Alves, O., Brito, P., Mendes, B. and Gonçalves, M. "Characteristics of Biochar and Bio-oils Produced by Low Temperature Pyrolysis of Lipid Wastes and Lignocellulosic Biomass" Book of proceedings - 5th International Conference WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities, september 2019, Costa Caparica (Portugal).

Durão L.; Gonçalves, M.; Alves, O.; Brito, P.; Mendes, B. "Characterisation and activation of biochars obtained by pyrolysis of vegetable oils", International Congress on Water, Waste and Energy Management, 18-20 July 2016, Rome (Italy), ScienceKNOW Conferences C.B. (eds.), pp 512-513 (ISBN: 978-84-944311-5-9).

Está em redação um artigo adicional intitulado:

Durão, L., Gonçalves, M., Nobre, C., Alves, O., Mendes, B., Brito, P. "Simultaneous production of bio-oils and biochars by low temperature pyrolysis: energy balances and product characterization"

No capítulo 6, "**Carbonização hidrotérmica e destilação simultânea de misturas de lípidos e materiais lenhocelulósicos**" são avaliados a conversão e o fracionamento de misturas de resíduos lipídicos ou bio-óleos de pirólise com biomassa lenhocelulósica e líquidos orgânicos destiláveis de forma a obter líquidos combustíveis, biocarvões e uma fase aquosa onde se concentram os componentes oxigenados dos produtos obtidos. Os resultados deste capítulo foram disseminados através das seguintes publicações:

Durão, L., Gonçalves, M., Oliveira, A.P., Nobre, C., and Mendes, B. “Fractionation of pyrolysis bio-oils by hydrothermal torrefaction and simultaneous distillation”, Proceedings of Internacional Conference Technological, Show, Networking (Bioenergy in Portugal), September 2019, Portalegre (Portugal).

Está em redação um artigo adicional intitulado:

Durão, L., Gonçalves, M., Oliveira, A.P., Nobre, C., “Hydrothermal conversion with simultaneous distillation of vegetable oils or pyrolysis bio-oils in the presence of biomass”

No **capítulo 7** deste trabalho são efetuadas considerações finais, destacando os principais contributos deste trabalho para o estado-da-arte e são apresentadas perspetivas para futuros trabalhos.

Capítulo 2

Revisão da literatura

RESUMO

No capítulo 2 é apresentada uma revisão geral da literatura relevante para os temas abordados nesta tese e que está organizada em cinco secções.

Na primeira secção (2.1) são descritas as matérias-primas que foram usadas neste trabalho, o porquê da sua escolha, a caracterização das mesmas bem como informação sobre as quantidades que são tipicamente produzidas e que estão, portanto, disponíveis para os processos de valorização energética.

Na segunda secção (2.2.1) é revisto o processo de transesterificação de lípidos, as suas limitações na aplicação a resíduos lipídicos bem como a necessidade de encontrar alternativas tecnológicas mais adequadas à valorização destes resíduos.

Na terceira secção (2.2.2) aborda-se a temática da pirólise aplicada a lípidos e dos parâmetros que influenciam os rendimentos e a composição dos produtos nomeadamente a temperatura, atmosfera modificada e catalisador utilizados no processo. Aborda-se ainda a pirólise de misturas de lípidos com outros materiais como estratégia de diversificação dos produtos obtidos e forma de co-valorizar materiais residuais com diferentes composições e propriedades. Esta secção suporta os capítulos 3 e 5.

Na quarta secção (2.2.3) abordam-se outros processos de conversão termoquímica a temperaturas e pressões inferiores às utilizadas em pirólise, como a carbonização hidrotérmica e a associação deste processo à destilação dos produtos líquidos como forma de converter. Em particular aborda-se a aplicação desta tecnologia para converter

misturas de lípidos e materiais lenhocelulósicos ou em processos de melhoramento de bio-óleos de pirólise. Esta secção revê conceitos relevantes para o capítulo 6.

Na quinta e última secção (2.3) procuram-se identificar os combustíveis alternativos disponíveis atualmente para motores de ignição comandada, incluindo aqueles derivados de lípidos, e avaliar os benefícios no desempenho de motores e nas emissões dos gases de escape. Esta secção suporta os conteúdos do capítulo 4.

Importa referir que no capítulo 2 se faz uma revisão geral da literatura. Os aspetos mais específicos da revisão são abordados no início de cada um dos capítulos seguintes.

2.1 MATÉRIAS-PRIMAS LIPÍDICAS COM POTENCIAL DE VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA

Uma grande parte deste trabalho focaliza-se na conversão termoquímica para a produção de biocombustíveis líquidos ou sólidos. Nos ensaios de conversão foram usados predominantemente resíduos de óleos e gorduras, em particular óleo alimentar usado. Em alguns ensaios foi também utilizado um resíduo de origem lenhocelulósica, que corresponde ao serrim produzido durante o corte de materiais de pinho.

A primazia pelos resíduos como fonte de matérias-primas para a produção de biocombustíveis, para além de ser mais económica, vai ao encontro das diretivas 2008/98/CE, 2015/1513/EU e 2018/2001/EU (Directive 2008/98, 2008; Directive 2015/1513, 2015; Directive 2018/2001, 2018).

Os resíduos lipídicos são produzidos durante a transformação de produtos agroalimentares ou no final do ciclo de vida da sua utilização e podem ser constituídos por óleos de origem vegetal ou gorduras de origem animal.

Os óleos e as gorduras são constituídos quase na totalidade (>95%) por triglicéridos, que são ésteres de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos gordos (AG). Para além dos triglicéridos, estes materiais podem ainda conter pequenas quantidades de diglicéridos, monoglicéridos, ácidos gordos livres (AGL) e outros lípidos minoritários; contam também com pequenas quantidades de vitaminas, esteróis, pigmentos e água.

Os AG (R-COOH) diferenciam-se entre si pelo número de átomos de carbono e pela presença de ligações duplas na molécula. Em termos de composição elementar, os óleos e as gorduras são constituídos principalmente por carbono, hidrogénio e oxigénio sendo comum expressar-se a composição em função dos AG presentes. Os AG presentes nos lípidos pertencem a dois grupos distintos em função do número de ligações: a) saturados – palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0); b) insaturados – oleico (C18:1), linoleico (C18:2), linolénico (C18:3) ou eicosapentaenóico (C20:5). Nas gorduras predominam os AG saturados com um ponto de fusão mais elevado enquanto nos óleos vegetais existem concentrações mais elevadas de AG insaturados com um ponto de fusão mais baixo, o que explica que as gorduras sejam tipicamente sólidas à temperatura ambiente enquanto os óleos vegetais são maioritariamente líquidos (Primo, 1995; Solomons and Fryhle, 2000; Voet and Voet, 2004; Huber, Iborra and Corma, 2006).

Os lípidos são, entre as biomassas, as que apresentam composição mais próxima do petróleo. As três cadeias laterais dos triglicéridos são hidrocarbonetos lineares, com 16 e 18 carbonos, como uma boa parte do gásóleo (Karaosmanoğlu, 1999). Os lípidos têm o menor conteúdo de oxigénio (11%) e a relação H/C maior entre as biomassas o que simplifica o processo de conversão para biocombustíveis (Karatzos *et al.*, 2017).

Os óleos vegetais são matérias-primas relativamente caras e o seu uso na produção de biocombustíveis apresenta desafios potenciais à sustentabilidade, como mudanças ao uso da terra ou a concorrência com a sua utilização alimentar. Embora as matérias-primas lipídicas alternativas, como o óleo alimentar usado ou as gorduras residuais, sejam tipicamente mais baratas e mais sustentáveis estão disponíveis em quantidades limitadas (Karatzos *et al.*, 2017).

Os óleos alimentares usados, as gorduras animais e os óleos de peixe residuais têm sido cada vez mais utilizados na produção de biocombustíveis (Lehmus, 2014; Krutof and Hawboldt, 2016). Tornar os biocombustíveis competitivos envolve usar estas matérias-primas de baixo custo que são normalmente de "baixa qualidade" para outro tipo de processos e utilizações finais.

Os subprodutos dos lagares de azeite (azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona) podem ser considerados como óleos vegetais de menor qualidade que geralmente são vendidos mediante incorporação em misturas de óleos vegetais para diluição de

algumas das suas propriedades indesejadas como a acidez elevada e o sabor intenso com notas sensoriais que não são apreciadas pelo consumidor (Poulli, Mousdis and Georgiou, 2005; Pinto *et al.*, 2014).

Por exemplo, o azeite lampante apresenta uma acidez superior a 2 graus o que lhe confere um sabor defeituoso. Por outro lado o óleo de bagaço de azeitona é extraído com hexano ou éter de petróleo, a temperaturas relativamente elevadas, podendo conter traços de contaminantes aromáticos (Pinto *et al.*, 2014). Cerca de 95% da produção mundial de azeite ocorre na bacia do Mediterrâneo e Portugal é um dos principais produtores, pelo que os subprodutos dessa indústria como o azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona existem em quantidades suficientemente grandes para justificar a sua valorização energética (Pinto *et al.*, 2014).

Outros óleos vegetais disponíveis para valorização energética são os óleos com componentes tóxicos que inviabilizam a sua utilização para fins alimentares como é, por exemplo, o óleo de *jatropha curcas*.

Os óleos vegetais alimentares em fim de vida, quer provenham das indústrias de processamento de alimentos, quer provenham do sector doméstico ou de restauração, são seletivamente recolhidos em muitos países para evitar a sua dispersão nos sistemas de tratamento de águas residuais (Directive 2018/851, 2018). Este sistema de recolha seletiva e valorização é regido por um quadro legal que promove a criação de circuitos de recolha, transporte, tratamento e valorização de OAU e a sua recuperação para a produção de biodiesel por transesterificação (DL 267/2009, 2009). No entanto, uma fração destes óleos não apresenta a qualidade suficiente para ser valorizado desta forma acabando por ser depositado em aterro, um destino pouco sustentável com impactes ambientais significativos.

Também as águas residuais urbanas (ARU) são uma fonte de lípidos residuais que constituem uma parte importante da sua carga orgânica, responsável por 30% a 40% da carência química de oxigénio dos efluentes das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) (Chipasa and K. Medrzycka, 2006). A presença de lípidos em quantidades significativas nas ARU deteriora o desempenho das ETAR e eleva os custos de exploração (consumos de energia e de reagentes, transporte e deposição de gorduras em aterro, etc.) (Metcalf & Eddy, 1995). As etapas de tratamento originam frações

lipídicas retidas em filtros e decantadores com elevado teor de AG e um pouco de água emulsionada. Estas frações lipídicas altamente degradadas não têm qualidade para aplicações como a produção de sabões ou a produção de biodiesel por transesterificação, mas podem ser valorizadas na produção de biocombustíveis recorrendo a outras tecnologias (Feddern *et al.*, 2010; Hilten *et al.*, 2010).

As gorduras animais resultantes do abate de aves são matérias-primas disponíveis que apresentam um enorme custo ambiental para as indústrias (Zhang *et al.*, 2003). A produção destes resíduos vem aumentando ao ritmo do consumo de carne (Feddern *et al.*, 2010); estes resíduos são heterogéneos e principalmente sólidos à temperatura ambiente devido ao seu alto teor de AG saturados (Ma and Hanna, 1999; Demirbas, 2009a). Uma fração das gorduras animais são recuperadas para fortificação de rações, mas quando o seu teor de acidez é elevado esta aplicação não é viável (Regulation (EC) 1774/2002, 2002; Regulation (EC) N° 1069/2009, 2009; Regulation (EU) N° 142/2011, 2011). Por outro lado, o setor da produção animal produz uma quantidade significativa de gorduras misturadas com outros componentes, como tecidos conjuntivos que não são facilmente canalizáveis para os processos de valorização clássicos. Também estas frações de gordura com menor qualidade podem ser utilizadas na produção de biocombustíveis líquidos através de tecnologias de conversão avançadas.

A maior parte da produção de óleos vegetais destina-se ao sector alimentar. O uso global de óleos vegetais foi estimado, em 2012/13, em 147 milhões de toneladas. Cerca de 80% foram utilizados como óleo alimentar, o quinto remanente foram usados para fins industriais (produção de glicerina, lubrificantes industriais, biodiesel, etc.) (APPB, 2015b). Estimam-se que tenham sido “consumidos”, na Europa no ano de 2013, mais de 1,1 milhões de toneladas de OAU. Uma parte substancial deste resíduo, cerca de 700000 toneladas provém do interior da EU e a outra parte foi importada maioritariamente dos EUA (Harrison, 2015).

A matéria-prima utilizada para a produção de biocombustíveis na unidade de Roterdão da NESTE OIL foi em 2014 de 64% desperdícios e resíduos (resíduos de gordura animal, resíduos de gordura de peixe, etc.) e 36% de óleo de palma cru (Lehmus, 2014).

2.2 TECNOLOGIAS DE VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS LÍPIDICOS

2.2.1 A transesterificação para a produção do biodiesel

Embora os óleos e gorduras apresentem conteúdos energéticos elevados, a sua viscosidade cinemática elevada (10 a 20 vezes superior à do gasóleo) e o seu ponto de fusão relativamente alto limitam a utilização de óleos ou gorduras puros em motores de ignição por compressão (Demirbas, 2005; Lappi and Alén, 2009).

A transesterificação catalítica converte os triglicéridos que compõem os óleos e gorduras em ésteres alquílicos de ácidos gordos com menor peso molecular, menos viscosidade e menor ponto de fusão, o que torna possível a sua mistura estável com gasóleo, e permite, portanto, a sua utilização como combustível alternativo para motores diesel (Demirbaş, 2003).

Na transesterificação catalítica de lípidos obtém-se uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos gordos cujas propriedades finais dependem: a) das características dos materiais utilizados como o perfil de ácidos gordos dos óleos ou gorduras ou tipo de álcool; b) dos parâmetros de reação como a temperatura, tempo de residência ou tipo de catalisador e c) das tecnologias usadas no processo como o tipo de reator, sistemas de controlo de processo, entre outros (Zhang *et al.*, 2003; Knothe, 2010). Após a transesterificação, a natureza e a proporção dos ácidos gordos permanecem praticamente inalteradas relativamente aos materiais de partida (Gerpen *et al.*, 2004; Lapuerta, Rodríguez-Fernández and de Mora, 2009).

O biodiesel comercial é obtido maioritariamente a partir de óleos vegetais puros (95%). Os grandes produtores nacionais de biodiesel usam principalmente soja, colza e palma (APPB, 2015a). Os álcoois utilizados no processo de transesterificação são alifáticos com um único grupo hidroxilo (OH), primários ou secundários, de um a oito átomos de carbono (Demirbaş, 2003). O álcool mais usado é o metanol que, para além de apresentar estrutura de cadeia curta, ostenta o melhor preço de mercado (Ma and Hanna, 1999; Gerpen *et al.*, 2004). As reações de transesterificação/esterificação requerem presença de um catalisador. As indústrias continuam a usar catalisadores homogéneos

alcalinos e/ou ácidos (Zhang *et al.*, 2003). Os catalisadores alcalinos mais usados são os hidróxidos e os metóxidos de potássio e de sódio; entre os catalisadores ácidos destaca-se o sulfúrico (Ma and Hanna, 1999; Yadav, Singh and Singh, 2010). Em alternativa, estão a ser propostos catalisadores heterogêneos e enzimas (Huber, Iborra and Corma, 2006; Knothe, 2010).

São duas as reações principais para a produção de biodiesel: transesterificação ou esterificação. A transesterificação ocorre entre triglicéridos e álcool na presença de um catalisador alcalino ou ácido. Na reação há uma troca de radicais entre os dois reagentes, resultando ésteres alquílicos e glicerol. A estequiometria da reação de transesterificação requer três moles de álcool por cada mol de triglicéridos (3:1) (Freedman, Butterfield and Pryde, 1986; Ma and Hanna, 1999). A reação de esterificação ocorre entre AGL e álcool na presença de um catalisador ácido. Na catálise ácida, os AGL esterificam-se diretamente a ésteres alquílicos (Huber, Iborra and Corma, 2006).

São três as reações secundárias que podem afetar o rendimento de biodiesel: saponificação dos triglicéridos, neutralização dos ácidos gordos livres e hidrólise dos ésteres metílicos de ácidos gordos. Quando o processo de transesterificação usa um catalisador alcalino (hidróxido ou metóxido), e sobretudo quando existe suficiente água no meio reacional e se utilizam concentrações elevadas de catalisador, poderá ocorrer uma reação secundária de saponificação entre os triglicéridos e o catalisador produzindo-se sabões (sais de ácidos gordos) e glicerol. Também em condições alcalinas é favorecida a neutralização dos AGL existentes na matéria-prima, pelos iões hidróxido convertendo-os nos respetivos sais (sabões). A hidrólise dos ésteres metílicos para dar ácidos gordos e o álcool utilizado na esterificação é a reação inversa da reação de transesterificação, que pode ocorrer sempre que existe água suficiente no meio reacional.

Apesar da imiscibilidade da fase orgânica (biodiesel) na fase aquosa (água, glicerol, álcool e catalisador), este tipo de reações secundárias podem ser favorecidas pela emulsificação destas duas fases produzida pela sua agitação e que é necessária para que ocorra a transesterificação (Huber, Iborra and Corma, 2006). Qualquer destas reações secundárias são indesejáveis pois reduzem o rendimento de produção de biodiesel. Os sais de ácidos gordos têm um caráter tensoativo contribuindo para a emulsificação do biodiesel na fase aquosa, dificultando a sua separação física e recuperação.

A hidrólise dos ésteres metílicos reduz o rendimento pois reverte a reação pretendida de transesterificação.

A seletividade química e o rendimento do processo de transesterificação/esterificação são influenciados pelos seguintes parâmetros: quantidade de catalisador, relação molar álcool/óleo, velocidade de agitação, temperatura e tempo de reação. Embora os catalisadores ácidos requerem maiores concentrações de álcool e maiores temperaturas de reação, os catalisadores alcalinos favorecem a saponificação. Qualquer incremento excessivo da quantidade de catalisador pode dar lugar à formação de sabões e das correspondentes emulsões (Ma and Hanna, 1999; Zhang *et al.*, 2003; Huber, Iborra and Corma, 2006). Como a transesterificação é uma reação reversível, é necessário utilizar álcool em excesso para fazer deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos (Ma and Hanna, 1999; Zhang *et al.*, 2003). Diversos autores fizeram revisões da influência destes parâmetros e de outros fatores no rendimento de produção de biodiesel (Ma and Hanna, 1999; Zhang *et al.*, 2003; Encinar, Gonzalez and Rodriguez-Reinares, 2005; Huber, Iborra and Corma, 2006).

A catálise alcalina está largamente disseminada na indústria de biodiesel; a tecnologia é globalmente simples, os equipamentos são operados em condições moderadas de temperatura e de pressão e os efluentes não são especialmente agressivos para os equipamentos. Mais de 60% das instalações industriais usam o metóxido de sódio como catalisador para a produção de biodiesel. A catálise alcalina promove a transesterificação apenas dos triglicéridos pelo que industrialmente se utilizam matérias-primas com níveis muito reduzidos de AGL para garantir que o rendimento de conversão é adequado; idealmente, quando se utiliza este tipo de catalisador, o teor de AGL na matéria-prima não deve ultrapassar 1% (Ma and Hanna, 1999; Zhang *et al.*, 2003; Gerpen *et al.*, 2004).

Na catálise ácida os AGL são esterificados diretamente a ésteres alquílicos; a quantidade de AGL presentes no reator não é relevante. Os catalisadores ácidos catalisam tanto a transesterificação como a esterificação, mas requerem maior razão molar álcool: triglicéridos e maior temperatura e tempo de reação. Os catalisadores ácidos são rápidos a converter AGL em ésteres, mas são muito mais lentos a converter triglicéridos em ésteres. O uso de catalisadores ácidos e os respetivos efluentes ácidos produzidos

fazem da catálise ácida uma tecnologia globalmente mais complexa (Ma and Hanna, 1999; Huber, Iborra and Corma, 2006).

O uso combinado da esterificação com a transesterificação (catálise híbrida) permite o aproveitamento dos AGL e vai aumentar o rendimento global de conversão dos glicéridos em ésteres alquílicos. Os óleos de elevada acidez podem ser convertidos em biodiesel utilizando primeiro o processo de esterificação ácida seguido de purificação para retirar o catalisador ácido e a água provenientes da reação; o remanescente, constituído pela mistura de triglicéridos e de ésteres alquílicos, é convertido em ésteres alquílicos pelo processo clássico de transesterificação em meio alcalino (Ma and Hanna, 1999; Zhang *et al.*, 2003; Yadav, Singh and Singh, 2010). No entanto a catálise híbrida é um processo com mais etapas e maior complexidade resulta num preço mais elevado do produto final.

Outra alternativa para óleos com elevada acidez consiste em promover primeiro uma reação de hidrólise dos triglicéridos seguida de esterificação dos AGL obtidos em meio ácido (Ting *et al.*, 2006).

Quando os óleos e gorduras apresentam teores elevados de água ou AGL, a transesterificação deixa de ser viável para a sua conversão em biodiesel (Ma and Hanna, 1999; Poulli, Mousdis and Georgiou, 2005). O biodiesel continua a apresentar um elevado conteúdo de oxigénio associado às suas funções éster que leva a problemas de estabilidade dada a polaridade das ligações C-O que favorece a sua reatividade por exemplo em reações de solvatação com água ou de polimerização (Lappi and Alén, 2009).

2.2.2 A pirólise para a produção dos biocombustíveis líquidos e sólidos

Uma alternativa à transesterificação para a conversão avançada de lípidos em biolíquidos é a pirólise.

A pirólise é uma forma de clivagem térmica com posterior rearranjo das moléculas fragmentadas para dar lugar à formação de três produtos finais: um gás, um líquido e um sólido. As proporções de cada fração e a sua composição estão condicionadas pela natureza das matérias-primas utilizadas, pelas condições de operação (temperatura,

taxa de aquecimento, tempo de permanência, catalisador e diferentes atmosferas) e pelas tecnologias utilizadas (Billaud *et al.*, 2004; Demirbas, 2009b). As temperaturas moderadas e os tempos de residência longos favorecem a fração sólida da pirólise na medida em que as temperaturas moderadas permitem que não ocorra uma decomposição muito extensa das matérias-primas e os tempos de residência longos favorecem reações de recombinação que tendem a ocorrer mediante cinéticas lentas (Bridgwater, Meier and Radlein, 1999; Li *et al.*, 2004; Bridgwater, 2012).

A reação de clivagem dos triglicéridos ocorre a temperaturas superiores a 400 °C, envolvendo o grupo éster e, as cadeias carbonosas laterais; da reação resulta uma mistura de compostos constituída principalmente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos orgânicos oxigenados, para além de água e alguns gases permanentes como o monóxido de carbono, dióxido de carbono e gases hidrocarboneto (Ma and Hanna, 1999; Huber, Iborra and Corma, 2006). Durante o arrefecimento dos produtos da reação ocorre a solidificação dos componentes orgânicos mais pesados originando os biocarvões bem como a condensação dos produtos orgânicos de peso molecular intermédio originando biolíquidos designados como bio-óleos de pirólise.

Estes bio-óleos ainda podem ser fracionados por destilação molecular para produzir uma fração leve com uma gama de pontos de ebulição comparável à da gasolina (piro-gasolina) e uma fração pesada análoga ao querosene ou ao gasóleo (pirogasóleo) (Durão *et al.*, 2018).

A Figura 2. 1 mostra os rendimentos dos produtos da pirólise do óleo de colza, para taxas de aquecimento de 30 °C.min⁻¹ (pirólise lenta) e 300 °C.min⁻¹ (pirólise rápida). Os ensaios foram realizados num reator de leito fixo (Onay and Kockar, 2003).

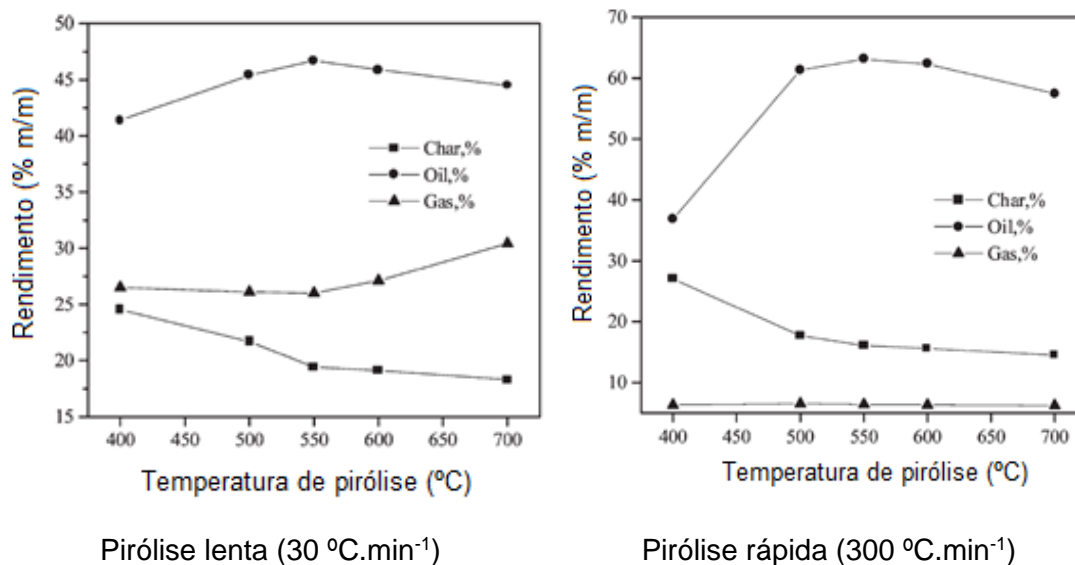


Figura 2. 1 – Rendimento dos produtos da pirólise lenta e rápida do óleo de colza (Onay and Kockar, 2003).

A comparação destes registos mostra que as taxas de aquecimento influenciaram os rendimentos de produtos. A pirólise rápida produziu mais bio-óleo. Os gráficos mostram também que existe uma gama de temperaturas (de 500 °C a 600 °C) mais favorável para a produção de bio-óleos. A diminuição do rendimento de gases quando se usam taxas de aquecimento mais elevadas é consistente com o aumento do rendimento de bio-óleo (Onay and Kockar, 2003).

Na Tabela 2. 1 são mostrados os rendimentos dos produtos obtidos por pirólise do óleo de canola para diferentes temperaturas: 300-500 °C. Estes ensaios foram realizados num reator contínuo à pressão atmosférica (Idem, Katikaneni and Bakhshi, 1996).

Tabela 2. 1 – Influência da temperatura na repartição dos produtos obtidos por pirólise do óleo de canola (Idem, Katikaneni and Bakhshi, 1996).

Rendimento de produtos (%m/m)	Temperatura (°C)				
	500	450	400	370	300
Gás	75,0	71,0	55,8	38,0	15,0
Bio-óleo	14,8	17,2	34,4	45,9	38,1
Carvão	3,9	3,9	3,9	3,9	0
Óleo residual	0	1,2	1,6	6,1	41,9
Fração desconhecida	6,3	6,0	4,3	6,1	5,0
Total	100	100	100	100	100
Conversão óleo canola (%)	100	98,8	98,4	93,9	58,1

Os registos da Tabela 2. 1 mostram que a temperatura favorece a formação de compostos gasosos. Um aumento de 200 °C na temperatura produziu um aumento de 60% no rendimento de compostos gasosos, enquanto o rendimento de líquidos diminuiu 23%. A 300 °C a quantidade de óleo residual é muito elevada (41,9%), diminuindo significativamente quando a temperatura foi aumentada para 370 °C, e tornando-se inferior a 2% para temperaturas superiores a 400 °C como reflexo da instabilidade das ligações C-C nesta gama de temperaturas.

Billaud *et al.* (2004) estudaram a pirólise (clivagem térmica) dos ésteres metílicos de óleo de colza (EMOC) para diferentes temperaturas: 400-600 °C (Billaud *et al.*, 2004). Os rendimentos mássicos dos produtos são apresentados na Tabela 2. 2.

Tabela 2. 2 – Rendimentos mássicos dos produtos da pirólise dos ésteres metílicos do óleo de colza (Billaud *et al.*, 2004).

Temperatura de reação (°C)	400	450	500	550	600
Bio-óleo	3,6	8,0	21,4	32,8	16,8
Gases	1,3	3,2	6,5	16,8	41,7
Carvão	0,6	0,7	0,6	2,6	5,6
Conversão	6,0	12,0	30,4	68,3	92,0

A taxa de conversão aumentou significativamente a partir dos 500 °C. Os rendimentos de conversão na ausência de catalisador foram inferiores a 69% na gama de temperaturas entre 400 °C e 550 °C.

Quando o mesmo óleo foi submetido a clivagem pirolítica, a 400 °C na presença de alumina ativada como catalisador, obtiveram-se taxas de conversão superiores a 88% para quantidades de catalisador superiores a 20 g (Tabela 2. 3) (Billaud *et al.*, 2004).

Tabela 2. 3 – Rendimentos mássicos dos produtos de clivagem catalítica do EMOC a 400 °C para 5 g, 10 g, 20 g, 30 g e 40 g de alumina ativada (Billaud *et al.*, 2004).

Catalisador (g)	5	10	20	30	40
Bio-óleo	6,5	15,8	58,6	75,7	68,9
Gases	5,4	4,1	4,6	7,7	9,9
Carvão	0,6	0,9	1,3	1,5	1,7
Conversão	19,3	31,9	88,4	100	100

A conversão do EMOC em produtos de pirólise foi total a 400 °C utilizando 30 g e 40 g de alumina ativada. Para 20 g de catalisador a conversão é da ordem de 90% e para 10 g cai para 30%. Comparando a conversão catalítica com a térmica para 400 °C, as diferenças de rendimentos de conversão e das proporções relativas dos produtos obtidos mostram a importância de se trabalhar com um catalisador para reduzir a energia de ativação, permitindo diminuir as temperaturas de reação e aumentar a seletividade dos produtos desejados.

Os rendimentos em compostos orgânicos com 1 a 21 átomos de carbono, obtidos com diferentes massas de catalisador são apresentados na Figura 2. 2.

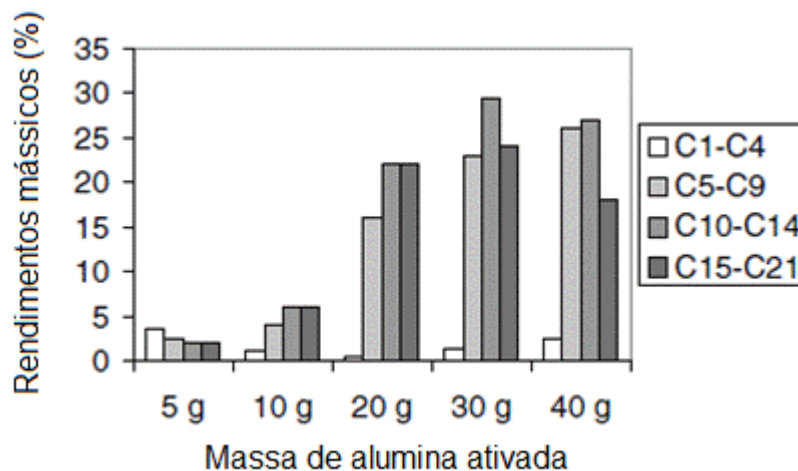


Figura 2. 2 – Rendimentos mássicos das frações C1-C4, C5-C9, C10-C14 e C15-C21 em função da massa de catalisador (Billaud et al., 2004).

Para quantidades de catalisador superiores a 20 g observam-se rendimentos das frações com 5 a 21 carbonos que correspondem a líquidos orgânicos de peso molecular moderado, aumentarem para valores superiores a 15% enquanto a fração de gases (C1 a C4) se mantém inferior a 5%.

Os produtos identificados por GC-MS da fração de hidrocarbonetos C10-C14 do bio-óleo são: 1-deceno, decano, 4-deceno, 4-undeceno, 5-undeceno e undecano, 2-dodeceno, 3-dodeceno, 1-trideceno, tridecano, 1-tetradeceno, tetradecano e 5-tetradeceno. A formação de alcenos decorre da carência de hidrogénio para completar as ligações de átomos de carbono com hibridação sp^3 (Billaud et al., 2004).

Foi observado que os zeólitos são catalisadores adequados para a conversão termoquímica de óleos vegetais em compostos com pontos de ebulição comparáveis aos da gasolina (Katikaneni *et al.*, 1996; Roesyadi *et al.*, 2013). A Tabela 2. 4 mostra os rendimentos dos produtos para a clivagem catalítica de óleo de colza para temperaturas entre 600 °C e 800 °C na presença de zeólitos.

Tabela 2. 4 – Rendimento (% molar) dos produtos da reação de clivagem catalítica de óleo de colza em função da temperatura, na presença de zeólitos (Huber, Iborra and Corma, 2006).

Temperatura (°C)	600	700	800
C1-C4	18,6	38,7	45,1
C5-C9	19,6	13,2	12,6
C10-C14	3,5	2,7	1,0
C15-C18	0,7	1,1	0,2
Aromáticos	2,0	3,9	11,6
Ésteres C3:1-C8:1	16,6	7,2	4,1
Ésteres C9:1-C16:1	3,2	2,3	0,5
Ésteres saturados	1,2	2,4	3,1
CO	1,2	2,3	3,8
CO ₂	0,6	1,1	1,6
Carvão	3,8	4,7	3,1
Outros	29,0	20,4	13,3
H ₂	0,9	2,7	4,6

Como mostra a Tabela 2. 4 a catálise com zeólitos é um processo com boas percentagens de conversão em produtos orgânicos de peso molecular médio mas não apresenta seletividade para hidrocarbonetos, produzindo uma gama alargada de compostos com diversas funções oxigenadas (Huber, Iborra and Corma, 2006).

A maioria dos ensaios de pirólise são realizados em atmosfera inerte ou na presença de baixas concentrações de oxigénio, mas esta condição, necessária para evitar a oxidação excessiva das matérias-primas pode ser atingida através da modificação da atmosfera da reação por injeção de diferentes gases (vapor de água, hidrogénio, azoto, hélio, árgon) ou reduzindo a pressão inicial antes de iniciar o aquecimento do reator (Zhang *et al.*, 2011) .

Os rendimentos mássicos da pirólise de óleos de cártamo e de soja em atmosferas de azoto e árgon são apresentados na Tabela 2. 5.

Tabela 2. 5 – Rendimentos mássicos de produtos de pirólise dos óleos de cártamo e de soja em atmosfera de azoto e árgon (Schwab *et al.*, 1988).

	Óleo cártamo		Óleo soja	
	Azoto	Árgon	Azoto	Árgon
Alcanos	37,5	40,9	31,3	29,9
Alcenos	22,2	22,0	28,3	24,9
Alcadienos	8,1	13,0	9,4	10,9
Aromáticos	2,3	2,2	2,3	1,9
Insaturados não resolvidos	9,7	10,1	5,5	5,1
Ácidos carboxílicos	11,5	16,1	12,2	9,6
Não identificados	8,7	12,7	10,9	12,6

Os principais componentes são alcanos e alcenos que correspondem a cerca de 60 %m/m da massa total de produtos, enquanto os ácidos carboxílicos apresentam rendimentos na gama de 9,6-16,1 %m/m.

A Tabela 2. 6 mostra os rendimentos dos produtos obtidos por pirólise do EMOC, a 600 °C e tempos de residência entre 500 ms e 600 ms num reator contínuo, com atmosfera modificada com azoto ou com vapor de água.

Tabela 2. 6 – Rendimentos mássicos dos produtos de pirólise do EMOC em atmosfera de azoto ou vapor de água (Billaud *et al.*, 2004).

	Azoto	Vapor de água
Conversão	13-19	37-49
Hidrocarbonetos C1-C4	0,8-2,4	10-15
Alcenos C5-C9	0,7-1,2	2,5-2,7
Alcenos C10-C14	0,6-0,8	1-1,3
Ésteres C6:1-C12:1	1,3	2,5-2,9

A conversão dos EMOC foi mais elevada na presença de vapor de água do que na presença de azoto pois a água atua como um agente oxidante suave, no entanto a disponibilidade de oxigénio traduziu-se num aumento de funções oxigenadas (ésteres).

Hassen-Trabelsi *et al.* (2014) utilizaram resíduos de gordura animal (cordeiros, aves e suínos) para a produção de bio-óleos e biocarvões por pirólise em atmosfera de azoto num reator de leito fixo. A produção máxima de bio-óleo foi conseguida a uma temperatura de 500 °C e uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹; nestas condições, os rendimentos de bio-óleo variaram entre 58,0 %m/m e 77,9 %m/m. Através de análises por GC-MS e FT-IR, os autores demonstraram que o bio-óleo era constituído por uma mistura complexa de diferentes classes de compostos orgânicos incluindo hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, ésteres, etc. A distribuição dos carbonos dos bio-óleos revelou-se bastante semelhante ao gasóleo. Por outro lado, os biocarvões obtidos apresentaram teores de carbono baixos e de cinzas bastante elevados como resultado da concentração da fração mineral das matérias-primas nestes produtos sólidos, o que os tornam pouco adequados para utilização energética (Ben Hassen-Trabelsi *et al.*, 2014).

Os bio-óleos de pirólise, para serem usados em motores de combustão interna, devem ser submetidos a tratamentos de melhoramento como a clivagem catalítica para redução do peso molecular de alguns componentes e o hidrotratamento/ hidrodesoxigenação para reduzir a percentagem de componentes oxigenados (Briens, Piskorz and Berruti, 2008; Bridgwater, 2012; Bezergianni and Stella Bezergianni, 2013).

Esta etapa de melhoramento pode ser integrada no processo pirolítico quando a conversão é realizada na presença de concentrações elevadas de hidrogénio, num processo designado por hidrogenação ou hidroconversão catalítica.

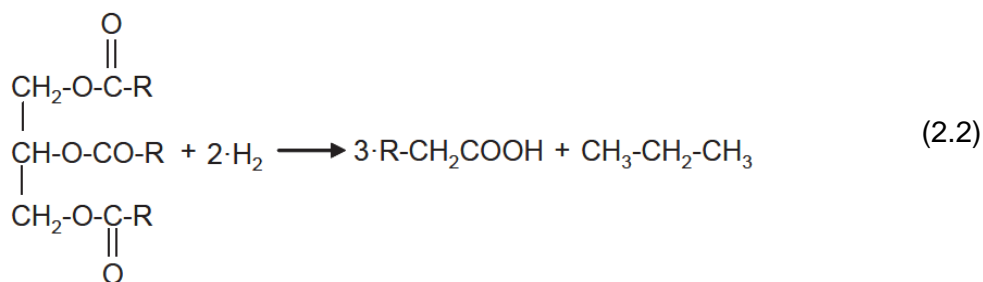
A hidrogenação catalítica de lípidos ocorre a temperaturas entre os 300 °C e os 450 °C, na presença de pressões elevadas de hidrogénio e catalisadores apropriados. Os produtos da reação incluem, para além do gás rico em CO, CO₂, C₃H₈ e hidrogénio em excesso, um líquido orgânico que contém maioritariamente alcanos (Huber, O'Connor and Corma, 2007).

São várias as reações associadas à hidroconversão catalítica de lípidos: a) saturação das ligações duplas, b) clivagem de ligações C-C, C-O e C-H, c) remoção de heteroátomos em particular de oxigénio e d) isomerização.

a) A presença de elevadas concentrações de hidrogénio, a temperatura elevada e na presença do catalisador favorece a adição de hidrogénio às ligações duplas C=C convertendo-as em ligações simples C-C. Os alcanos são moléculas pouco reativas e menos propensas a reações de oxidação e de polimerização do que os alcenos ou os compostos orgânicos oxigenados. Uma reação particular, de saturação dos ácidos gordos carboxílicos insaturados, é apresentada em 2.1 (Bezergianni, 2013).

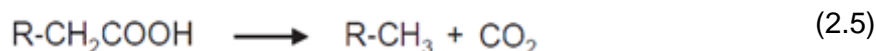
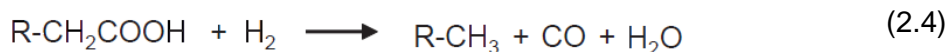
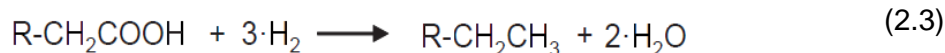


b) Quando as cadeias carbonadas apresentam dimensões relativamente grandes e complexas, as reações de clivagem tornam-se desejáveis e fundamentais para se obterem moléculas de dimensões equiparáveis à dimensão média das moléculas presentes nos combustíveis convencionais. Várias reações de clivagem podem ocorrer, dependendo das moléculas presentes na matéria-prima; uma reação particular ocorre com a clivagem dos triglicéridos em ácidos gordos carboxílicos e propano (2.2) (Bezergianni, 2013).



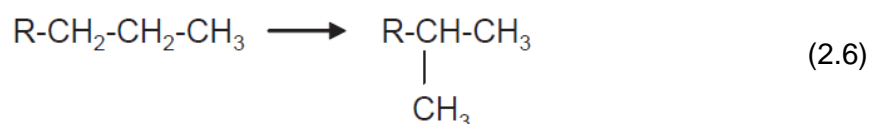
c) São encontrados nos lípidos, frequentemente, átomos que não são nem o carbono nem o hidrogénio: enxofre, azoto e oxigénio. O oxigénio é de longe o componente mais abundante. A remoção de compostos indesejáveis, em particular o oxigénio (desoxigenação), é fundamental para a obtenção de combustíveis de qualidade. O enxofre (S) e o azoto (N) são removidos de acordo com os mecanismos clássicos de remoção de heteroátomos dos combustíveis fósseis nas formas gasosas de H₂S e de NH₃ respetivamente (Donnis *et al.*, 2009).

As principais reações de desoxigenação incluem a hidrodeseoxigenação, a descarboxilação e a descarbonilação representadas, respetivamente, pelas reações 2.3, 2.4 e 2.5 (Huber, O'Connor and Corma, 2007; Bezergianni, 2013).



Os produtos principais, das diferentes reações de desoxigenação, são os n-alcanos; o oxigénio é eliminado sob a forma de diferentes produtos gasosos nomeadamente H_2O , CO e CO_2 . O produto principal da hidrodeseoxigenação (2.3) é um n-alcano com o mesmo número de carbonos que o ácido gordo original. Os produtos principais da descarboxilação (2.4) e da descarbonilação (2.5) são n-alcanos com um átomo de carbono a menos do que os ácidos gordos originais (Huber, O'Connor and Corma, 2007; Knothe, 2010).

d) Isomerização. A isomerização dos n-alcanos, que resultaram das reações de desoxigenação, torna-se necessária quando pretendemos melhorar as propriedades de escoamento do combustível a baixas temperaturas, nomeadamente baixar a viscosidade. As reações de isomerização carecem de um catalisador diferente (2.6) (Bezergianni, 2013).



A Figura 2. 3 descreve o processo de hidroconversão dos triglicéridos. É aceite que os triglicéridos se vão saturar primeiro nos extremos das cadeias laterais e posteriormente ocorre a clivagem da ligação C-O, favorecendo a formação de diglicéridos, monoglicéridos, ácidos carboxílicos e ceras. A remoção do oxigénio dos ácidos gordos constitui o segundo passo deste processo que pode ocorrer por hidrodeseoxigenação, descarboxilação e descarbonilação sendo as duas primeiras as reações predominantes. Os produtos, após desoxigenação, são constituídos por propano e n-alcanos no intervalo entre C15 - C18. Obtêm-se CO , CO_2 e H_2O como subprodutos. Os valores das razões C17/C18 e CO_2/CO podem ajudar a determinar o caminho trilhado pelo processo (Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga and Hernández-Loyo, 2012). Os caminhos da

descarboxilação e da descarbonilação, ver reações 2.4 e 2.5, são do ponto de vista de operação os mais interessantes pelo facto do consumo de hidrogénio ser menor (Huber, O'Connor and Corma, 2007; Donniss *et al.*, 2009).

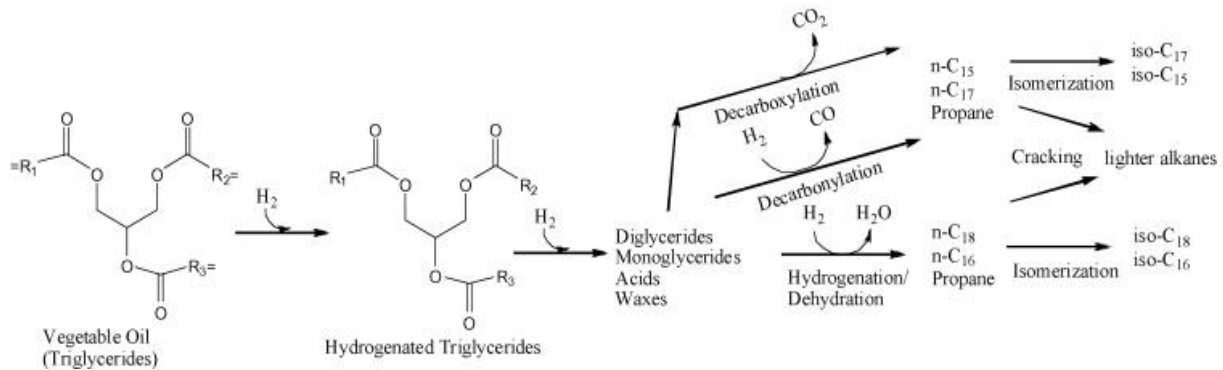


Figura 2. 3 – Hidroconversão de triglicéridos em alcanos (Huber, O'Connor and Corma, 2007).

Para que a isomerização tenha lugar torna-se necessário usar um catalisador bifuncional ou um processo sequencial constituído por dois reatores que promova o hidrotratamento seguido de hidroisomerização, obtendo-se no final alcanos leves e isoalcanos entre C15 - C18 (Huber, O'Connor and Corma, 2007; Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga and Hernández-Loyo, 2012).

A dimensão das diferentes reações bem como a distribuição dos produtos vão depender do tipo de catalisador e das condições usados na hidroconversão (Huber, O'Connor and Corma, 2007; Donniss *et al.*, 2009).

A mistura de diferentes matérias-primas podem permitir melhorar a conversão termoquímica de materiais ou resíduos com menores concentrações de carbono.

É o caso da biomassa lenhocelulósica que é composta por celulose, hemicelulose e lignina, apresentando elevados teores de água e de oxigénio bem como uma razão H:C inferior à dos lípidos. Devido a estas características, a biomassa lenhocelulósica produz óleos de pirólise com conteúdos muito altos de compostos oxigenados e aromáticos e, portanto, maior instabilidade química e menor conteúdo energético do que os bio-óleos produzidos a partir de materiais lipídicos (Liu *et al.*, 2014).

A utilização de misturas de biomassa lenhocelulósica com materiais com maior teor de carbono e menor teor de oxigênio como os lípidos, os hidrocarbonetos ou materiais poliméricos em processos de conversão termoquímica pode melhorar o rendimento de conversão e reduzir a concentração de produtos oxigenados.

Chen *et al.* (2014) utilizaram espiga de milho (EM) e óleo alimentar usado (OA) como matérias-primas na co-pirólise em leito fixo. Os resultados obtidos mostraram que a co-pirólise de EM e OA produzia mais líquido e menos carvão que a pirólise da EM isoladamente. Os autores também verificaram que os rendimentos de bio-óleo e de carvão eram fortemente dependentes das temperaturas e das relações EM/OA usadas. A análise cromatográfica revelou que o bio-óleo de co-pirólise era constituído por diferentes compostos orgânicos que se diferenciavam dos bio-óleos obtidos por pirólise da EM. As condições operativas de 550 °C e razão EM/OA = 1/1 revelaram-se ótimas para o rendimento de bio-óleo e para o seu conteúdo energético. O carvão e o gás produzidos também se revelaram energeticamente interessantes (Chen *et al.*, 2014).

A adição de lamas ricas em hidrocarbonetos a bagaço de arroz permitiu melhorar a eficiência de conversão deste resíduo celulósico devido aos efeitos sinérgicos produzidos pelos dois materiais: a fração mineral da biomassa contribuiu para promover a clivagem catalítica dos hidrocarbonetos originando produtos de mais baixo peso molecular e a presença de lamas ricas em hidrocarbonetos terá contribuído para aumentar a concentração de hidrogénio e carbono no meio reacional, reduzindo assim a formação de produtos oxigenados (Lin, Huang and Chi, 2018).

2.2.3 A carbonização hidrotérmica

Alguns materiais com alto teor de humidade não são adequados ao processamento por tecnologias termoquímicas que requerem baixas concentrações de oxigênio no meio reacional, como por exemplo a pirólise, pois às temperaturas tipicamente usadas neste processo a água atua como agente oxidante favorecendo a decomposição das matérias-primas e a formação de produtos gasosos. A água pode ser eliminada por secagem mas requer o consumo de uma quantidade significativa de energia repercutindo-se negativamente na eficiência energética global do processo (Erdogan *et al.*, 2015; Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018).

Recentemente a conversão termoquímica na presença de água ou conversão hidrotérmica foi proposta como tecnologia para converter biomassas com teores de humidade relativamente altos (até 80%) (Erdogan *et al.*, 2015) em combustíveis ricos em energia e produtos químicos valiosos eliminando-se a etapa de secagem de uso intensivo de energia (Zhang, Xu and Champagne, 2010; Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018). Os processos hidrotérmicos requererem temperaturas menos elevadas que a pirólise e asseguram bons rendimentos de conversão (Kondoh *et al.*, 2016; S. Zhang *et al.*, 2017; Stirling, Snape and Meredith, 2018; Yuan *et al.*, 2018).

A conversão hidrotérmica é um processo termoquímico, que deve ocorrer obrigatoriamente na presença dum solvente oxigenado (água ou outro) (Zhang, Xu and Champagne, 2010), que reage com a matéria orgânica provocando o seu rearranjo estrutural e originando produtos sólidos (hidrocarvão), líquidos (bio-óleo ou biocrude) ou gasosos (por exemplo, hidrogénio, metano). O processo também permite recuperar nutrientes úteis (Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018).

A natureza e o rendimento dos produtos formados dependem de fatores tais como o catalisador, o tipo de matéria-prima, a natureza do solvente e as condições do processo utilizados (Erdogan *et al.*, 2015; Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018).

A conversão hidrotérmica pode ser operada num de dois estados: subcrítico e supercrítico. Os estados são definidos em relação ao ponto crítico da água: $T_c = 373\text{ }^\circ\text{C}$ e $p_c = 22,1\text{ MPa}$. A água subcrítica, no diagrama $p - T$, corresponde à zona imediatamente abaixo e à esquerda do ponto crítico. As propriedades físico-químicas (massa volúmica, viscosidade ou constante dielétrica) da água subcrítica apresentam valores intermédios entre a água normal e a água supercrítica (Tekin, Karagöz and Bektaş, 2014; Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018).

Como foi dito, a água é um ingrediente imprescindível na conversão hidrotérmica. À medida que a temperatura aumenta, as propriedades físico-químicas da água vão-se alterando significativamente. A água tida como um solvente polar devido à sua constante dielétrica alta, sofre alterações desta propriedade à medida que a temperatura sobe assumindo progressivamente um comportamento similar ao dos solventes apolares; esta alteração conduz a um aumento acentuado das concentrações dos componentes inorgânicos e orgânicos dissolvidos na água (Yao and Ma, 2018). Também o

produto iônico da água (H_3O^+ e OH^-) aumenta com o aumento da temperatura e da pressão o que favorece a disponibilidade destas espécies para a participação em reações de hidrólise (Berge *et al.*, 2011; Hwang *et al.*, 2012). Assim, a presença de água em condição subcrítica favorece a decomposição da biomassa a temperaturas inferiores às necessárias para a sua decomposição termoquímica a seco. A estrutura e a composição da biomassa são alteradas fruto da ocorrência de reações como a hidrólise, mas também da desidratação, descarboxilação, condensação, polimerização e aromatização (Funke and Ziegler, 2010).

Os processos hidrotérmicos classificam-se como carbonização, liquefação e gaseificação hidrotérmicos consoante o produto final obtido maioritariamente (Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018).

A carbonização hidrotérmica (HTC) converte biomassa em sólidos ricos em carbono (hidrocarvões) a uma temperatura comparativamente mais baixa (160-270 °C) que a carbonização seca e pressão de saturação (2-10 MPa). O processo HTC deve ocorrer em meio aquoso ou equivalente. A HTC opera acima da temperatura de ebulição da água na zona subcrítica (Funke and Ziegler, 2010). Na HTC a água líquida quente é o meio reativo (Yeoh *et al.*, 2018). O hidrocarvão possui propriedades hidrofóbicas, conteúdo de carbono e poder calorífico mais altos do que a matéria-prima original e menor teor de cinzas (Acharya, Dutta and Minaret, 2015; Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018). A fase aquosa apresenta grandes quantidades de compostos orgânicos dissolvidos (por exemplo, açúcares, ácidos acético) bem como componentes minerais como fósforo ou potássio (Berge *et al.*, 2011; Hwang *et al.*, 2012; Erdogan *et al.*, 2015; Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018). O interesse pelo HTC foi reconhecida recentemente devido aos seus parâmetros operacionais suaves (Khan *et al.*, 2019).

O hidrocarvão é adequado também para uso como um adsorvente para gases ou como matéria-prima para células de combustível. Foi também demonstrado que o hidrocarvão tinha maior capacidade para remover o cobre (é devida à troca iônica) que o biocarvão produzido por pirólise (Liu, Zhang and Wu, 2010; Berge *et al.*, 2011).

Existem vários desafios a serem ultrapassados, antes que as tecnologias de conversão hidrotérmica passem à fase comercial. Foram identificadas limitações associadas com o recurso a alta pressão (Acharya, Dutta and Minaret, 2015; Kumar, Olajire Oyedun and

Kumar, 2018), no entanto os custos de capital da HTL são considerados relativamente baixos em comparação os custos de investimento de equipamentos de gaseificação (Karatzos *et al.*, 2017). A otimização do processo de HTC para diferentes materiais requer ainda mais estudos envolvendo outros parâmetros operacionais, para além da temperatura e do tempo de residência do processo (Khan *et al.*, 2019).

Berge *et al.* (2011) usaram a HTC para converter RSU em hidrocarvão esterilizado. Os autores concluíram que: a) 49-75% do carbono inicial ficou retido no carvão, enquanto 20-37% e 2-11% são transferidos para as fases líquida e gasosa, respetivamente; b) reações de desidratação e de descarboxilação ocorreram durante o processo; c) o hidrocarvão apresentou estruturas aromáticas; e d) o processo é exotérmico (Berge *et al.*, 2011).

Hwang *et al.* (2012) investigaram a HTC de RSU em água subcrítica a 234 °C e 3 MPa (condição LT) e 295 °C e 8 MPa (condição HT) para obtenção de hidrocarvões. Aos RSU foram ainda adicionados PVC em pó e cloreto de sódio para testar o comportamento do cloro orgânico e inorgânico durante o processo. Os autores concluíram que: a) mais de 75% do carbono da fração orgânica foi recuperado como hidrocarvão nas condições LT e HT; b) os hidrocarvões alcançaram conteúdos energéticos comparáveis aos da lenhite; c) a maioria do cloro adicionado permaneceu nos hidrocarvões após o processo; d) a lixiviação em água permitiu a recuperação de uma parte do cloro adsorvido pelo hidrocarvão, mas o processo teve diferentes eficiências consoante o tipo de cloro e a temperatura de produção do carvão. Observou-se uma recuperação de 10% a 53% de cloro orgânico a partir do hidrocarvão obtido a partir 234 °C e de 89% a 100% a partir do hidrocarvão obtido a 295 °C. No caso do cloro inorgânico obtiveram-se recuperações de 92% a 100% independentemente da temperatura de produção do hidrocarvão (Hwang *et al.*, 2012).

Reza *et al.* (2013) avaliaram a HTC para diferentes resíduos agrícolas (palha de milho, *miscanthus*, *switchgrass*, casca de arroz) a 200 °C, 230 °C e 260 °C, durante 5 min. Os autores concluíram que: a) a hemicelulose se degradou completamente a 200 °C, enquanto a lignina apresentou pouca degradação entre 200-260 °C; b) a HTC pôde remover até 90% de cálcio, magnésio, enxofre, fósforo e potássio; c) a 260 °C um pouco do silício estrutural foi removido; d) todos os metais pesados foram reduzidos (72-93%)

pelo tratamento; e e) os conteúdos energéticos dos hidrocarvões cresceram com o aumento da temperatura de reação (Reza *et al.*, 2013).

Acharya *et al.* publicaram em 2015 uma revisão sobre a conversão termoquímica de biomassa seca ou na presença de água. Os autores concluíram que: a) ambos os métodos produziam um combustível sólido hidrofóbico, homogeneizado, mais rico em carbono e denso em energia e quando adicionado a peletes de biomassa melhoraram a sua durabilidade mecânica; b) a torrefação húmida ou hidrotérmica produziu produtos mais densos em energia, a temperaturas mais baixas (180-265 °C contra 200-300 °C) e com tempos de residência menores, em comparação com a torrefação seca; e c) a opção pela torrefação seca (máximo de 15% de humidade) ou húmida depende entre outros fatores do teor inicial de humidade da biomassa (Acharya, Dutta and Minaret, 2015).

Poerschmann *et al.* (2015) submeteram PVC a HTC entre 180 °C e 260 °C. Os autores tiraram as seguintes conclusões: a) a libertação de cloro orgânico aumentou com o aumento da temperatura da reação e acima de ~235 °C foi quase completa; b) a fração de carbono orgânico recuperada no hidrocarvão diminuiu com o aumento de temperatura da reação (de 93% a 180 °C para 75% a 250 °C); c) uma grande variedade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos foi detetada na fase aquosa; d) vestígios de hidrocarvões clorados, incluindo os clorofenóis, foram detetados; e) dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos (PCDFs) não foram detetados. Os resultados fornecem fortes evidências de que a HTC de resíduos orgânicos domésticos com presença de resíduos de PVC origina alguns compostos clorados mas de menor toxicidade do que os que são produzidos em sistemas de incineração ou co-incineração nomeadamente as dibenzodioxinas e dibenzofuranos policlorados (Poerschmann *et al.*, 2015).

Erdogan *et al.* (2015) investigaram o efeito da temperatura e do tempo de reação na HTC de bagaço de laranja. Os autores concluíram que a) a temperatura influenciava fortemente o rendimento e a composição elementar do hidrocarvão; b) os rendimentos de hidrocarvões seguem uma tendência decrescente com o aumento da temperatura mas não foram afetados de forma relevante pelo tempo de reação; c) a evolução dos rácios atômicos H/C e O/C na transição da matéria-prima para os hidrocarvões sugere que as reações de desidratação prevalecem durante a conversão; e d) testes de

digestão anaeróbica mostraram que a fase aquosa da HTC pode ser usada como matéria-prima para a produção de biogás (Erdogan *et al.*, 2015).

Assim a HTC é adequada à valorização de uma variedade alargada de matérias-primas, incluindo as que apresentam alto grau de heterogeneidade, altos teores de humidade e de componentes inorgânicos (Erdogan *et al.*, 2015; Poerschmann *et al.*, 2015).

2.3 UTILIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS EM MOTORES DE COMBUSTÃO

INTERNA

Os motores de combustão são equipamentos que convertem a energia química dos combustíveis em energia mecânica; no setor dos transportes predominam os motores alternativos de combustão interna que se dividem em motores de ignição comandada e motores de ignição por compressão (Garrett, Newton and Steeds, 2001).

Os motores de ignição comandada (IC) foram otimizados para o uso de gasolina, que é um combustível formado pelas frações de destilação do petróleo (hidrocarbonetos entre C4 e C12) com pontos de ebulição abaixo dos 204 °C. A composição de hidrocarbonetos da gasolina é referida como tendo 4-8% de alcanos, 25-40% de isoalcanos, 3-7% de cicloalcanos, 2-5% de alcenos, 1-4% de cicloalcenos e 20-50% do total são aromáticos (0,5-2,5% de benzeno) (Shamsul, Kamarudin and Rahman, 2017). A baixa propensão à autoignição é uma característica da composição química da gasolina que é expressa em termos de octanagem (Richard C. Flagan and John C. Seinfeld, 1988). O número de octano (RON, MON) depende, entre outras coisas, das concentrações de aromáticos e de alcanos de cadeia ramificada presentes na gasolina (Shamsul, Kamarudin and Rahman, 2017).

Uma das estratégias para melhorar a rendimento térmico dos motores de IC é aumentar a taxa de compressão, mas um motor com alta taxa de compressão requer um combustível com número de octano (NO) elevado (Martins, 2020). Na década de 1920, o tetra-tilo de chumbo (TEL) foi adicionado à gasolina para aumentar o NO do combustível, mas a deteção de chumbo no ar, na água, nos solos e nas plantas rapidamente fez soar alertas relativos à toxicidade do chumbo e aos impactos ambientais dessa opção (Needleman and Gee, 2005). Portanto, na década de 1970, o TEL seria substituído pelo

MTBE, um éter orgânico de boa miscibilidade com a gasolina e NO alto. O objetivo principal da adição do MTBE era elevar o NO das gasolinas reformuladas sem os efeitos negativos dos aditivos de chumbo, mas a natureza oxigenada desse aditivo também contribuiu para reduzir as emissões de escape ao aumentar a disponibilidade de oxigênio na câmara de combustão promovendo assim a oxidação completa dos componentes do combustível (Topgül, 2015). Essas vantagens dos éteres orgânicos como aditivos da gasolina motivaram uma diversificação de aditivos, incluindo éter etil-terc-butílico (ETBE), éter terc-amil-etílico (TAEE) ou éter terc-amil-metílico (TAME).

Com a promoção das renováveis, o bioetanol passou a ser usado como um aditivo da gasolina com vantagens semelhantes para o NO e para as emissões de escape (Bušić *et al.*, 2018).

O aumento do uso do bioetanol e de outros combustíveis renováveis não foi motivado apenas por razões de desempenho dos motores, mas também para reduzir a dependência energética dos combustíveis fósseis e as emissões dos gases com efeito estufa que são associados ao aquecimento global e às alterações climáticas (Coelho and Costa, 2007). Embora as primeiras aplicações de bioetanol e de óleo vegetal em motores sejam tão antigas quanto as invenções de motores (Rutz and Janssen, 2008; Awad *et al.*, 2018), o uso de etanol como aditivo da gasolina e do biodiesel como aditivo do gasóleo foi crescendo à medida que as novas políticas das energia renováveis foram sendo adotadas em todo o mundo (Directive 2003/30, 2003; Directive 2008/98, 2008). A Agência Internacional de Energia estima que o uso dos biocombustíveis líquidos possa alcançar 9,3% do combustível total nos transportes até 2030 e cerca de 27% até 2050 (IEA-ETSAP, 2013).

Como a maioria dos combustíveis renováveis apresentam semelhanças, mas não são completamente equivalentes aos combustíveis fósseis, o seu uso foi de implementação gradual como aditivo dum combustível em percentagens moderadas para minimizar os efeitos negativos no comportamento do motor. Os biocombustíveis avançados, atualmente em desenvolvimento, podem superar essas limitações alcançando uma equivalência funcional com os combustíveis derivados do petróleo e, portanto, podendo ser usados sem restrições em motores não modificados sendo classificados como *drop-in-fuels* (Karatzos *et al.*, 2017).

Embora os motores diesel se tenham tornado muito populares nas últimas décadas devido ao rendimento térmico, o consumo de combustível e o preço “artificial” mais baixo do gásóleo, as recentes preocupações com as suas emissões podem motivar uma tributação mais alta dos veículos a gásóleo e um aumento do preço do gásóleo em relação aos outros combustíveis. Essa tendência pode contribuir para o ressurgimento da popularidade dos motores de IC e para aumentar o interesse no desenvolvimento de combustíveis renováveis de baixas emissões para esses motores.

Independentemente do tipo de motor usado, existem cinco tipos de biocombustíveis ou aditivos de combustíveis que estão atualmente disponíveis em quantidades industriais e são regularmente integrados na composição dos combustíveis comerciais. A Tabela 2. 7 identifica esses biocombustíveis utilizados à escala comercial, bem como as matérias-primas e processos que os originaram.

Tabela 2. 7 – Identificação dos biocombustíveis disponíveis comercialmente (Rutz and Janssen, 2008; Demirbas, 2010; IEA, 2011; IEA-ETSAP, 2013; IEA-AMF, 2020).

Matérias-primas	Processo de conversão	Biocombustível	Tipo
Açúcar (cana de açúcar)	Fermentação, destilação		
Amido (milho)	Hidrólise, fermentação, destilação	Bioetanol	Álcool
Bioetanol (47%) e isobuteno (53%)	Reação química	Bio-ETBE ^(a)	Éter
Sementes de oleaginosas	Pressão, extração	Óleo vegetal	Lípidos
Óleo vegetal, gordura animal, óleo residual	Transesterificação Hidrotratamento catalítico	Biodiesel Óleo vegetal hidrogenado (OVH)	Éster Alcanos

^(a) Na produção do bio-ETBE usa-se uma percentagem significativa de combustíveis fósseis.

Os dois biocombustíveis disponíveis em maiores quantidades são o bioetanol e o biodiesel porque são produzidos a partir das culturas existentes usando tecnologias maduras (Bušić *et al.*, 2018).

As indústrias de bioetanol são baseadas em milho (EUA) e cana-de-açúcar (Brasil), mas nas últimas décadas, a produção de etanol celulósico foi desenvolvida para melhorar os rendimentos de conversão, reduzir resíduos e responder às crescentes limitações ao uso de combustíveis de primeira geração (Taherzadeh and Karimi, 2007a, 2007b; Bušić *et al.*, 2018).

O Bio-ETBE é listado como biocombustível, pois pode ser obtido a partir de bioetanol, portanto, é parcialmente de origem renovável (Rutz and Janssen, 2008).

Os óleos vegetais puros têm aplicações limitadas a alguns tipos de motores (Elsbett and Bialkowsky, 2003), mas o biodiesel obtido por transesterificação de óleos vegetais é o biocombustível mais utilizado na substituição do gasóleo (EurObserv'ER, 2012). O biodiesel (lubricidade superior) tem sido usado para compensar a ausência de enxofre no gasóleo. A influência das matérias-primas nas propriedades do biodiesel e os requisitos do processo de transesterificação tem limitado as matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel essencialmente a óleos vegetais puros (95% de triglicerídeos) (Boateng, 2010; Taufiqurrahmi and Bhatia, 2011; Ben Hassen-Trabelsi *et al.*, 2014).

A hidrodesoxigenação catalítica de lipídios ocorre a temperaturas superiores a 400 °C, numa atmosfera rica em hidrogénio e produz óleos vegetais hydrogenados (OVH) que são bio-óleos ricos em hidrocarbonetos alifáticos (Huber, O'Connor and Corma, 2007). Os OVH são produzidos em algumas refinarias, por exemplo no grupo Neste Oil (Porvoo, Roterdão) e na Galp Sines, e são destilados para produzirem diferentes frações de biocombustíveis com características adequadas para substituírem vários combustíveis fósseis (Aatola *et al.*, 2008; Lehmus, 2014; Galp, 2020).

Os diferentes biocombustíveis são comercializados em diferentes países sob um dos seguintes formatos (Directive 2003/30, 2003):

a) biocombustíveis puros ou misturados em concentrações elevadas com derivados de petróleo, em conformidade com normas de qualidade para os transportes;

b) biocombustíveis misturados com derivados do petróleo, em conformidade com as normas que estabelecem as especificações técnicas (por exemplo, EN 228 e EN 590) aplicáveis aos combustíveis para transportes;

c) líquidos derivados de biocombustíveis (por exemplo, bio-ETBE) em que a percentagem de biocombustível é especificada.

A Tabela 2. 8 dá uma visão geral das formulações dos combustíveis contendo biocombustíveis e que são comercializados em diferentes regiões do globo.

Tabela 2. 8 – Diferentes formulações de combustíveis comerciais contendo biocombustíveis disponíveis em vários países (Directive 2003/30, 2003; Ekbohm *et al.*, 2003; Elsbett and Bialkowsky, 2003; Huber, O'Connor and Corma, 2007; DL 89/2008, 2008; Kalnes *et al.*, 2008; IEA, 2011; EurObserv'ER, 2012; IEA-ETSAP, 2013; Topgül, 2015; IEA-AMF, 2020).

Combustível	Mercados e aplicações
Metanol (M)	Gasolinas suplementadas com metanol ou 100% de metanol são comercializadas na China; dependendo da região, as misturas variam de M5 a M100, sendo M15 o padrão nacional.
Etanol (E)	No Brasil, Paraguai, Suécia e EUA são vendidas gasolinas suplementadas com bioetanol até uma taxa de suplementação de 85%. A E25 é a mistura padrão no Paraguai e no Brasil. A maioria das misturas de gasolina-etanol consumidas nos EUA é E10. A norma EN 228 estabelece o limite máximo de 10% vol. de bioetanol para a gasolina comercializada na Europa. A E5 (RON 95) e a E10 (RON 97) são vendidas em Portugal.
MTBE, ETBE	O MTBE e ETBE são usados como aditivos da gasolina em concentrações tipicamente inferiores a 20%.
Óleo vegetal	O óleo vegetal é comercializado como biocombustível principalmente na Alemanha. O óleo vegetal pode ser usado puro em motores de ignição por compressão adaptados. São produzidos motores agrícolas para operar exclusivamente com óleo vegetal. Alternativamente, o óleo vegetal pode ser usado misturado com gásóleo.
Biodiesel (B)	O biodiesel pode ser usado puro ou misturado com gásóleo até B20. A norma EN590 estabelece o limite máximo de 7% vol. de ésteres metílicos de ácidos gordos para o gásóleo comercializado na Europa. O B7 é comercializado em Portugal.

Combustível	Mercados e aplicações
OVH	O OVH pode ser usado puro (requer recalibração dos sistemas de injeção) ou misturado com gasóleo. Segundo o refinador, a alta qualidade do OVH permite que seja usado como um aditivo.

O metanol continua a ser produzido predominantemente a partir de gás natural e carvão, embora atualmente estejam a ser estudadas diferentes tecnologias para a produção de metanol a partir de biomassa (Ekbom *et al.*, 2003; IEA-AMF, 2020).

O etanol é usado na gasolina comercial, mas o nível de incorporação é limitado pelas diferenças de propriedades que existem entre eles (Agarwal, 2007; Shenghua *et al.*, 2007). A sua capacidade para dissolver os polímeros é outra propriedade que restringe o uso de concentrações elevadas de etanol em motores não modificados. Apesar disso, o uso do etanol na gasolina ajuda a melhorar o desempenho do motor devido ao aumento do número de octano (que permite retardar o aparecimento do *knock*) e ao aumento do volume molar dos produtos da combustão (chamado bônus do álcool) que provoca um aumento de pressão no cilindro (Agarwal, 2007; Martins, 2020).

Embora o rendimento teórico do ciclo Otto dependa apenas da taxa de compressão, o desempenho do motor de IC é limitado pelo *knock* produzido na combustão. O número de octano do combustível influencia a taxa de compressão que o motor pode ter sem incorrer em *knock* (Martins, 2020). A deflagração da mistura fresca na combustão normal gera ondas de pressão que se propagam à velocidade do som, mas a chama propaga-se a uma velocidade relativamente baixa no meio queimado. O *knock* é uma combustão anormal caracterizada pela propagação da chama à velocidade sónica na mistura queimada. Quando há *knock* produz-se um aumento brutal da pressão local e também temperaturas elevadíssimas. São estas temperaturas que causam problemas, pois há fusão do alumínio do êmbolo com a cabeça. Estas ondas de pressão são refletidas nas paredes da câmara e resultam em pressão oscilatória com conseqüente vibração e ruído característico (grilar do motor). O *knock* é mais provável ocorrer em condições extremas, como por exemplo carga total (borboleta totalmente aberta ou *Wide Open Throttle* – WOT) (Martins, 2020).

A presença de oxigénio na molécula do etanol promove a redução das emissões de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos não queimados (UHC) mas está associada a um aumento dos óxidos de azoto (NO_x) (Hsieh *et al.*, 2002; Al-Hasan, 2003; Topgül, 2015; Bušić *et al.*, 2018). Os FVV (*Flexible fuel vehicle*) foram projetados para poderem utilizar gasolina e misturas de gasolina com álcool até um máximo de 85% de álcool (biometanol ou bioetanol).

Os óleos vegetais hidrogenados (OVH) são considerados biocombustíveis avançados, não possuem os efeitos nocivos do biodiesel como aumento das emissões de NO_x, formação de depósitos, problemas de estabilidade durante o armazenamento, envelhecimento rápido do óleo lubrificante e propriedades de fluxo a frio fracas. Os OVH contêm hidrocarbonetos parafínicos de cadeia linear (alcanos), são isentos de compostos aromáticos, oxigénio, enxofre e apresentam um índice de cetano alto. Os OVH permitem reduções nas emissões de CO, THC, NO_x e *smoke* dos motores de ignição por compressão sem requererem modificações dos mesmos ou dos sistemas de controlo (Aatola *et al.*, 2008).

2.4 CONCLUSÕES

Uma forma de reduzir a viscosidade dum óleo é converter os triglicéridos em ésteres metílicos de ácidos gordos por transesterificação. A catálise alcalina é um processo industrializado, mas com aplicação restrita a óleos de baixa acidez e com baixo teor de água. A catálise ácida, embora facilite o uso de matérias-primas de elevada acidez, conduz a tecnologias mais complexas e a processos mais longos.

A pirólise é dos poucos processos termoquímicos que oferece produtos diretamente na forma líquida independentemente da matéria-prima de partida. A pirólise comparativamente à transesterificação apresenta, entre outras, as seguintes vantagens: o grau de acidez da matéria-prima lipídica não interfere no processo, não usa álcool como reagente e pode ter a sua seletividade ajustada por variação dos parâmetros de reação.

Na pirólise de óleos vegetais obtém-se uma mistura de compostos da classe dos hidrocarbonetos semelhantes aos encontrados no petróleo e, também compostos

oxigenados. A destilação molecular dos bio-óleos obtidos por pirólise permite isolar um combustível com as especificações da gasolina ou do gasóleo.

A hidroconversão catalítica é a única tecnologia capaz de superar as limitações dos lípidos para a produção de combustíveis, incrementa o rácio H/C e remove o oxigénio. Os produtos líquidos provenientes da hidrogenação são exclusivamente hidrocarbonetos com uma estrutura mais saturada que os obtidos por pirólise simples.

O processo de hidrotreatamento para a produção de óleos vegetais hidrogenados opera em condições suaves integrando-se bem nas refinarias de petróleo existentes. Outros combustíveis renováveis são também produzidos embora em quantidades menores. Uma atividade catalítica superior promove desvios no rendimento do gasóleo para combustíveis com baixo peso molecular.

Os lípidos podem ainda ser utilizados como aditivos para melhoramento das condições de conversão termoquímica de materiais com maiores razões O/C como é o caso da biomassa lenhocelulósica. A combinação de diferentes materiais permite a sua conversão em biocombustíveis líquidos ou sólidos dependendo da composição inicial, temperatura, tempo de residência e tipo de atmosfera inerte, oxidativa ou hidrotérmica. A coprodução de diferentes tipologias de biocombustíveis está de acordo com o conceito de biorefinaria que aposta no balanço energético, material e económico global como alternativa mais sustentável do que o desenvolvimento de processos de conversão únicos e independentes.

Os biocombustíveis apresentam diferenças, em estrutura e composição química, em relação aos combustíveis de referência para motores de combustão interna e por isso têm um impacto significativo no desempenho do motor e nas emissões de escape.

Além de melhorar as propriedades combustíveis da gasolina, os álcoois e éteres também reduzem as emissões de CO e UHC. As reduções de CO e UHC são transversais a todos os biocombustíveis, apenas devido à presença de oxigénio na composição dos biocombustíveis.

Capítulo 3

Produção de biolíquidos e de biocombustíveis por pirólise de lípidos

RESUMO

No capítulo 3 abordou-se a pirólise de materiais residuais ricos em lípidos incluindo azeite lampante, óleo de bagaço de azeitona, gordura avícola, óleo alimentar usado e óleo de girassol usado e estudou-se a influência de parâmetros operacionais como o tipo de atmosfera modificada (vácuo, azoto ou metano), a temperatura, o tempo de residência e a utilização de catalisadores (carbonatos de sódio, cálcio e potássio).

Os parâmetros avaliados foram os rendimentos de produtos gasosos, líquidos e sólidos bem como as respetivas composições e propriedades relevantes como a massa volúmica e o poder calorífico.

Uma interpretação dos mecanismos de decomposição térmica através da distribuição do número de carbonos dos componentes dos biolíquidos destilados foi discutida.

A relação entre a presença de catalisadores e os mecanismos por eles favorecidos foi também discutida.

A atmosfera de metano e os catalisadores influenciaram os rendimentos e as propriedades dos produtos de pirólise. Os bio-óleos foram melhorados, fruto da desoxigenação dos ácidos gordos e da estabilização dos hidrocarbonetos.

3.1 INTRODUÇÃO

A pirólise é um processo termoquímico no qual os materiais são sujeitos a clivagem térmica na ausência de oxigênio seguindo-se um rearranjo das moléculas fragmentadas para dar lugar a produtos sólidos, líquidos e gasosos. As proporções e composições dos produtos formados são altamente dependentes da natureza das matérias-primas usadas e das condições de conversão (temperatura, tempo de residência, pressão, atmosfera e catalisador). Os produtos líquidos incluem normalmente uma fração aquosa e outra orgânica (bio-óleo). Este bio-óleo pode ser usado como um biolíquido para a produção de calor, melhorado para ser usado como um biocombustível ou valorizado como matéria-prima para a obtenção de produtos químicos (Bridgwater, Meier and Radlein, 1999; Li et al., 2004; Ben Hassen-Trabelsi et al., 2014).

Maher *et al.* (2008) avaliaram a conversão por pirólise do ácido esteárico (C18:0) num reator descontínuo submetendo-o a uma gama alargada de temperaturas entre 350 °C e 500 °C e de tempos de reação entre 0,5 hora e 8 hora. Os autores concluíram que: a) para condições suaves, o n-heptadecano era o composto principal do processo tendo ocorrido a produção de CO₂; b) à medida que a temperatura e/ou o tempo de reação aumentaram, a seletividade dos produtos deslocou-se para compostos de cadeia mais curta com formação de componentes aromáticos e produtos sólidos (Maher et al., 2008).

Asomaning *et al.* (2014c) avaliaram a conversão por pirólise do ácido oleico (C18:1) num reator descontínuo submetendo-o a uma combinação de temperaturas (350 °C a 450 °C) e tempos de residência (0,5 hora a 8 horas). Os autores concluíram que: a) a presença de CO e de CO₂ nos gases de pirólise era resultado da desoxigenação por descarbonilação e por descarboxilação respetivamente. As temperaturas mais baixas eram mais favoráveis à descarbonilação e as mais altas à descarboxilação. Os produtos gasosos continham ainda alcanos e alcenos com número de carbonos entre C1 e C5; b) os líquidos de pirólise revelaram a presença de n-alcanos, alcenos e ácidos gordos incluindo o C18:0; c) a posição da insaturação do C18:1 influenciou a distribuição dos produtos resultantes da clivagem, com clara predominância para os hidrocarbonetos (HC) C6 a C10 e para os ácidos gordos C9 a C10 (Asomaning, Mussone and Bressler, 2014c).

Asomaning *et al.* (2014a) também estudaram a conversão por pirólise do ácido linoleico (C18:2) num reator descontínuo. Os autores concluíram que na pirólise do C18:2 as reações de desoxigenação e de clivagem das ligações C-C ocorriam em simultâneo. As conclusões relativas às temperaturas e aos mecanismos de desoxigenação mais favoráveis enumerados para a pirólise do ácido oleico mantinham-se válidas para a pirólise do ácido linoleico. As reações de saturação foram outra via importante na pirólise do C18:2. As condições ideais encontradas para a maximização da produção de HC foram entre 390 °C e 410 °C para tempos de reação variando entre 4 horas e 8 horas e entre 430 °C a 450 °C para tempos de reação variando entre 0,5 hora a 1 hora (Asomaning, Mussone and Bressler, 2014a).

Asomaning *et al.* (2014d) estudaram a conversão do óleo (camélia) e das gorduras não comestíveis (sebo, gordura amarela, gordura castanha) em biocombustíveis, submetendo-os a dupla conversão: hidrólise seguida de pirólise. As conclusões sobre os produtos líquidos orgânicos foram as seguintes: a) os rendimentos elevados (76 %m/m a 80 %m/m) não foram influenciados pela composição em ácidos gordos das diferentes matérias-primas lipídicas usadas; b) os produtos obtidos incluíram n-alcenos em concentrações elevadas; c) os pontos de ebulição dos diferentes compostos obtidos situaram-se no intervalo entre a gasolina e o gasóleo; d) as propriedades dos biolíquidos obtidos apresentaram maior correspondência com as especificações do gasóleo (Asomaning, Mussone and Bressler, 2014d).

O uso de atmosfera modificada introduz variantes ao processo de pirólise. Vários fluídos têm sido experimentados em clivagem térmica ou catalítica: azoto, hidrogénio, metano e vácuo. O propósito de utilizar a atmosfera modificada é o de limitar a disponibilidade de oxigénio no meio reacional (vácuo, azoto ou outro gás inerte), ou ainda de proporcionar um ambiente redutor que minimize a formação de produtos insaturados ou mesmo aromáticos (hidrogénio ou metano).

Os produtos de pirólise assim obtidos apresentam, em geral, teores menores de componentes oxigenados e propriedades melhores de combustão (Zhang *et al.*, 2011; Dewayanto, Isha and Nordin, 2014; Fan *et al.*, 2014).

Villacampa *et al.* (2003) concluíram que: a) a decomposição catalítica do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) para a produção de H_2 era uma alternativa à reforma do metano com vapor

de água ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$); b) a catálise desempenhava um papel crítico na produção do H_2 ; e c) o carbono era capturado como um produto sólido com alto valor comercial (Villacampa *et al.*, 2003).

Asomaning *et al.* (2014b) estudaram a pirólise do ácido oleico (C18:1), produzido a partir da hidrólise de óleos e gorduras, na presença de atmosferas ricas em alcanos e alcenos de cadeia curta e de azoto. Relativamente aos produtos líquidos de pirólise as conclusões foram as seguintes: a) as atmosferas de alcanos (CH_4 , etano e propano) pareceram não interferir de forma relevante nos rendimentos e nas composições dos produtos; b) as atmosferas de alcenos resultavam num aumento acentuado de rendimentos (etileno +17%, propileno +26%), na produção de alcanos e alcenos ramificados (altamente valiosos como combustível) e num aumento da descarboxilação dos ácidos gordos (Asomaning, Mussone and Bressler, 2014b).

Os catalisadores permitem alterar a seletividade dos produtos ou alterar as condições experimentais (Billaud *et al.*, 2004). Entre os catalisadores heterogêneos mais usados temos os metais de transição e os zeólitos (Katikaneni *et al.*, 1996; Sotelo-boyás and Trejo-zárraga, 2012; Bezergianni, 2013). Também foram utilizados catalisadores básicos como o carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Dandik and Aksoy, 1998; da Silva Almeida *et al.*, 2017).

Dandik *et al.* (1998) estudaram a pirólise do óleo de girassol usado (OGU), num reator equipado com coluna de empacotamento com diferentes proporções de Na_2CO_3 e concluíram que: a) a conversão do OGU era elevada e as composições dos produtos eram afetadas pela temperatura, comprimento da coluna e concentração do catalisador; b) os produtos de pirólise compreendiam HC gasosos (C1-C3) e líquidos (C5-C11), ácidos carboxílicos, CO, CO_2 , H_2 e água; c) o aumento de comprimento da coluna ampliava a quantidade de gases e de alcatrões e reduzia a quantidade de HC e de ácidos na fase líquida; d) o aumento do teor de Na_2CO_3 e da temperatura ampliavam a formação de HC líquidos e de produtos gasosos e reduziavam a formação da fase aquosa, dos ácidos e dos alcatrões. O rendimento máximo de 36,4% de hidrocarbonetos C5-C11 foi alcançado com 10% de Na_2CO_3 , numa coluna de empacotamento com 180 mm e 420 °C (Dandik and Aksoy, 1998).

Baillaud *et al.* (2004) procederam ao estudo paramétrico da pirólise térmica e catalítica do oleato de metilo (C19:1). Do estudo concluíram que: a) a pirólise térmica apresentava rendimentos de conversão elevados apenas a partir dos 550 °C; b) a catálise permitia a conversão total do C19:1 logo a partir dos 400 °C com formação de numerosos produtos; c) os três materiais usados (alumina ativada, sílica-alumina e caulinita) no estudo apresentavam comportamentos distintos na catálise com repercussão nos rendimentos de conversão e na seletividade dos HC; d) a quantidade de catalisador e o tempo de contacto entre o C19:1 e o catalisador foram também determinantes nos rendimentos de conversão e na seletividade dos HC; e e) as alterações nos caudais de azoto pareceram interferir mais na seletividade dos HC do que nos rendimentos de conversão (Baillaud *et al.*, 2004).

Junming *et al.* (2010) estudaram o efeito dos catalisadores no rendimento e no teor de acidez dos destilados de pirólise do óleo de soja. Para este efeito, operaram um reator de pirólise contínuo à pressão atmosférica. Verificaram que o catalisador básico originou um produto com um índice de acidez relativamente baixo. Também submeteram os bio-óleos a um processo de esterificação utilizando um catalisador ácido sólido. O produto da esterificação apresentou um índice de acidez aceitável para a sua utilização como combustível (Xu *et al.*, 2010).

Taufiqurrahmi and Bhatia (2011), que procederam à revisão da clivagem catalítica dos óleos comestíveis e não comestíveis para a produção de biocombustíveis, concluíram que a clivagem catalítica é um dos métodos mais eficientes para produzir biocombustíveis especialmente biogasolina (Taufiqurrahmi and Bhatia, 2011).

Almeida *et al.* (2017) avaliaram a clivagem catalítica de óleos e gorduras residuais para a produção de biocombustíveis tipo diesel. As experiências foram conduzidas em modo descontínuo a 450 °C e 1 atm. Foram experimentados dois reatores, um à escala laboratorial (EL) onde foi usado 5 %m/m, 10 %m/m e 15 %m/m de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e outro à escala piloto (EP) com agitação onde foi usado 10 %m/m do mesmo catalisador. Os rendimentos dos produtos de clivagem foram os seguintes: bio-óleos – 60,5 %m/m a 65,4 %m/m (EL), 66,6 %m/m (EP); alcatrões – 7,5 %m/m a 9,8 %m/m (EL), 9,7 %m/m (EP) e gases – 16,3 %m/m a 22,1 %m/m (EL), 18,2 %m/m (EP). Além disso, os rendimentos dos bio-óleo obtidos na instalação à EL mostraram uma tendência de ligeiro aumento com o teor de Na_2CO_3 enquanto a massa volúmica, a viscosidade

cinemática, os índices de acidez e de saponificação diminuíram exponencialmente, mostrando o elevado desempenho e seletividade do Na_2CO_3 para converter lípidos. Os bio-óleos obtidos nas instalações à escala laboratorial e piloto, apresentavam na sua composição grupos alifáticos (alcenos, alcanos, etc.) e oxigenados (ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois e dienos) (da Silva Almeida *et al.*, 2017).

Este capítulo inclui duas séries de testes de pirólise:

a) No primeiro grupo de testes estudou-se a pirólise a 420 °C de azeite lampante, óleo de bagaço de azeitona e gordura avícola para avaliar o efeito da natureza da matéria prima, do tempo de residência e da atmosfera (vácuo inicial, azoto e metano) nos rendimentos e na composição dos produtos de pirólise. O uso de vácuo inicial permitiu diminuir as concentrações de gases oxidantes principalmente oxigénio. O metano é um composto muito estável, mas não é inerte como o azoto; portanto, o objetivo destes testes foi avaliar também a influência da atmosfera de CH_4 na eficiência da desoxigenação lipídica dos bio-óleos produzidos. A opção pela atmosfera de CH_4 foi devida ao facto deste gás poder ser obtido por degradação biológica anaeróbia de resíduos orgânicos em sistemas de digestão anaeróbia ou da recuperação de gases de aterro (Fatih Demirbas, Balat and Balat, 2011; Niskanen *et al.*, 2013; Ge *et al.*, 2014).

b) Num segundo conjunto de ensaios procurou-se avaliar em que medida os catalisadores da família dos carbonatos e a utilização de uma atmosfera de metano podiam contribuir para a decomposição termoquímica de óleos vegetais residuais para originar biolíquidos com elevado teor de carbono. Neste segundo grupo de testes de pirólise utilizou-se óleo de girassol usado e óleo alimentar usado e avaliaram-se os efeitos da temperatura, da atmosfera de CH_4 e dos catalisadores nos rendimentos e na qualidade dos produtos finais. Até onde sabemos, este terá sido o primeiro trabalho onde foi usado CH_4 em pirólise catalítica de óleos e gorduras residuais. Asomaning *et al.* (2014d) utilizou atmosfera de metano na pirólise de ácido oleico, como uma matéria prima modelo para a pirólise de lípidos. A opção por carbonatos é devida ao baixo custo, à disponibilidade e ao facto de não ser necessário recuperar o catalisador. Dos catalisadores testados (carbonato de sódio e bicarbonato de sódio), apenas o primeiro foi usado em estudos anteriores.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Matérias-primas usadas nos testes de pirólise

No primeiro grupo de ensaios de pirólise foram usados azeite lampante (OO), óleo de bagaço de azeitona (OHO) e gordura avícola (AF). O OO e o OHO foram fornecidos pela OLICER, um lagar de azeite do sul de Portugal. A AF é um resíduo do processamento de aves e foi fornecido pela empresa AVIBOM.

No segundo grupo de ensaios de pirólise foram utilizados óleo de girassol usado (OGU) e um resíduo da separação do óleo alimentar usado (OAU). O OGU foi produzido por uma fábrica de batatas fritas. O OAU é um óleo residual resultante do pré-tratamento de óleos e gorduras residuais para remoção de água e contaminantes sólidos; a parte não residual é habitualmente incorporado no *mix* de matérias-primas para a produção de biodiesel. Este OAU foi fornecido pela empresa EcoMovimento.

Para além dos materiais supracitados foram usados nos ensaios: a) gases para modificação da atmosfera de pirólise, CH₄ e N₂ adquiridos à empresa Air Liquide; e b) na catálise, bicarbonato de sódio (BS) e carbonato de sódio (CS) das marcas Panreac e labKEM respetivamente.

A Figura 3. 1 mostra um diagrama que sintetiza os processos a que foram submetidos as matérias-primas e os produtos líquidos de pirólise. O diagrama aplica-se genericamente aos dois grupos de testes.



Figura 3. 1 – Diagrama dos processos a que foram submetidos as matérias-primas e os produtos líquidos de pirólise.

3.2.2 Testes de pirólise

Os testes de pirólise foram realizados numa instalação à escala laboratorial (Parr Instruments). A instalação é constituída por uma autoclave de 1 litro com agitação, tomadas de pressão e de temperatura e um controlador PID da temperatura. Na Figura 3. 2 são mostradas algumas particularidades desta instalação.

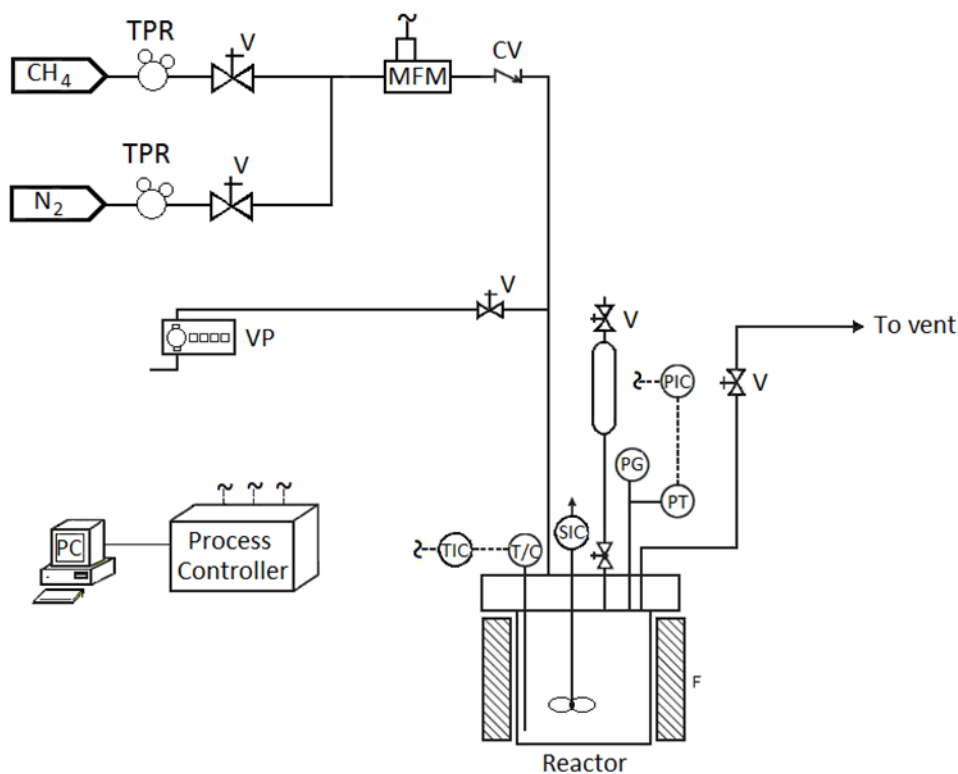


Figura 3. 2 – Diagrama da instalação de pirólise.

Legenda da “Figura 3. 2 – Diagrama da instalação de pirólise”: SIC - Controlador da velocidade; PG - Manómetro; PT - Transdutor de pressão; PIC - Controlador de pressão; T/C - Termopar; TIC - Controlador de temperatura; MFM - Medidor do caudal mássico; TPR - Regulador de pressão do depósito; CV - Válvula de retenção; V - válvula; VP - bomba de vácuo; F - Forno.

A autoclave é carregada com a matéria-prima (± 100 g de óleo/gordura) e o catalisador. Após o fecho do reator, o ar contido na autoclave é removido com uma bomba de vácuo e programado o aquecimento. Para algumas condições experimentais pressurizou-se o reator com CH_4 ou N_2 até à pressão desejada. Um caudalímetro regista a quantidade de gás introduzido na autoclave. A seguir decorre a etapa de aquecimento até à temperatura de ensaio e as matérias-primas e os produtos da pirólise permanecerão a essa

temperatura durante o período estipulado para o tempo de residência. Mais detalhes estão incluídos no ponto 5.2.1.

Após cada ensaio, a autoclave é arrefecida até à temperatura ambiente e os produtos gasosos coletados num saco *Tedlar*. O reator é pesado vazio, depois do carregamento e após a pirólise para determinação dos rendimentos dos produtos sólidos, líquidos e gasosos. Após a abertura do reator, os líquidos são separados dos sólidos por filtração; os sólidos são lavados, com um pequeno volume de hexano para remoção de resquícios do bio-óleo, e secos ao ar antes de serem pesados e caracterizados. A massa dos produtos líquidos é obtida por diferença. Os produtos líquidos são decantados para separação das frações aquosa e orgânica (bio-óleo).

Os bio-óleos foram submetidos posteriormente a um processo de fracionamento por destilação, para isolar as frações mais voláteis.

Nas Tabela 3. 1 e Tabela 3. 2 estão identificados os ensaios de pirólise do primeiro e segundo grupos respetivamente e as condições experimentais.

Tabela 3. 1 – Identificação dos ensaios de pirólise (14) de conversão de azeite lampante, óleo de bagaço de azeitona e gordura avícola e as respetivas condições experimentais.

Matéria-prima	t (min)	p (bar)	Matéria-prima	t (min)	Atm.	p (bar)	Matéria-prima	t (min)	Atm.	p (bar)
OO	10, 20, 30	Vácuo	OO	10	N ₂	3	OO	10	CH ₄	3
OHO	10, 20		OHO				AF			
AF	10, 20, 30		AF							

Legenda: OO – Azeite lampante; OHO – Óleos de bagaço de azeitona; AF – Gordura avícola; t – tempo; Atm. – Atmosfera; p – pressão.

Todos os testes de pirólise do primeiro grupo foram realizados a 420 °C.

Para cada bio-óleo foram produzidas duas frações por destilação. A fração mais leve (F1) foi obtida entre a temperatura ambiente e 195 °C, enquanto a fração mais pesada

(F2) foi isolada entre as temperaturas de 195 °C e 250 °C; um resíduo carbonáceo, formado pelos componentes não destiláveis, ficou em alguns ensaios retido no balão de destilação.

Tabela 3. 2 – Identificação dos ensaios de pirólise (21) do segundo grupo e as condições experimentais.

Código do ensaio	Matéria prima	Cat.	Atm.	Condições experimentais			
				p (bar)	T (°C)	t (min)	
OGU (CH ₄ , 2, 420, 20)	OGU	--	Atm.	2	420	20	
OGU (CH ₄ , 4, 420, 20)				4			
OGU (CH ₄ , 6, 420, 20)				6			
OAU (CH ₄ , 2, 420, 20)	2						
OAU (CH ₄ , 4, 420, 20)	4						
OAU (CH ₄ , 6, 420, 20)	6						
OGU (CH ₄ , 4, 400, 20)	OGU		CH ₄	4	400	20	
OGU (CH ₄ , 4, 440, 20)					440		
OAU (CH ₄ , 4, 400, 20)	OAU				400		
OAU (CH ₄ , 4, 440, 20)					440		
OGU (CH ₄ , 4, 420, 10)	OGU			Vácuo	4	420	10
OGU (CH ₄ , 4, 420, 30)							30
OAU (CH ₄ , 4, 420, 10)	OAU	10					
OAU (CH ₄ , 4, 420, 30)		30					
OGU (<0, 420, 10)	OGU	10					
OGU (<0, 420, 20)		20					
OGU (<0, 420, 30)		30					
OGU (BS, <0, 420, 20)	OGU	BS	Vácuo		420	20	
OGU (BS, CH ₄ , 4, 420, 20)				CH ₄ 4			
OGU (CS, <0, 420, 20)		CS	Vácuo				
OGU (CS, CH ₄ , 4, 420, 20)				CH ₄ 4			

Legenda: OAU – Resíduo de óleo alimentar usado; OGU – Óleo de girassol usado; Cat. - Catalisador; Atm. – Atmosfera; BS – Bicarbonato de sódio (NaHCO_3); CS – Carbonato de sódio (Na_2CO_3).

Foram usadas amostras de 100 g de óleo e 5 % de catalisador.

Para cada bio-óleo foi produzida uma única fração por destilação, excetuando algumas amostras que estão identificadas no texto para as quais foram produzidas duas frações, entre as temperaturas ambiente e 250 °C.

3.2.3 Caracterização das matérias-primas e dos produtos de pirólise

Os materiais de partida e os produtos obtidos no processo de pirólise foram caracterizados de acordo com as metodologias descritas em seguida.

A composição dos produtos gasosos foi determinada utilizando um cromatógrafo modelo Varian 450-GC (GC-TCD). O poder calorífico inferior (PCI) dos produtos gasosos foi estimado a partir da concentração dos seus componentes principais e os respetivos PCI tabelados (Niessen, P.E and B.C.E.E., 2010).

A massa volúmica dos líquidos foi determinada gravimetricamente e o índice de acidez foi determinado pelo método padrão EN 14104. A composição elementar (C, H, N e S) foi determinada usando um analisador modelo Thermo Finnigan Flash EA 112 CHNS e a concentração de oxigénio obtida por diferença. Para determinação do poder calorífico superior (PCS) foram utilizados um calorímetro modelo C200, uma estação de pressurização com oxigénio da atmosfera de reação modelo C248 e cápsulas de gel modelo C9 da marca *IKA*. Os valores do PCS foram obtidos indiretamente usando a equação 3.1:

$$m_{total} * PCS_{total} = m_{gel} * PCS_{gel} + m_{comb} * PCS_{comb} \quad (3.1)$$

Após calibração, o calorímetro apresentava um erro admissível de $\pm 0,3\%$. Para determinação do PCS dos sólidos fez-se uso dos equipamentos já citados para os líquidos, mas sem cápsulas de gel.

Para identificação dos grupos funcionais foi usado um espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) da marca Nicolet iS10, Thermo Scientific; para recolha dos espectros e identificação das bandas principais foi usado o programa OMNIC propriedade do equipamento.

A análise cromatográfica GC-MS, usada para identificar os principais componentes e grupos funcionais, foi efetuada num cromatógrafo Focus GC e um espectrómetro de massa PolarisQ da marca ThermoUmicam. Para esta determinação, foram preparadas soluções dos bio-óleos destilados em éter de petróleo. As amostras (2 μL) foram injetadas a 270 °C, separadas cromatograficamente de acordo com uma rampa de temperatura adequada e usando um fluxo de gás de arraste de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A linha de transferência foi mantida a 280 °C e a fonte de vácuo a 240 °C. Os tempos de retenção dos compostos individuais foram comparados com os de uma série homóloga de hidrocarbonetos de C7 a C30 (alcanos saturados C7-C30, Ref.49451-U Supelco). A distribuição dos componentes pelo número de carbonos foi também avaliada assumindo-se que os compostos eluídos entre os dois hidrocarbonetos lineares adjacentes têm número de carbonos idêntico ao do hidrocarboneto. A percentagem de compostos é dada pela equação 3.2:

$$\text{Número de carbono (\%)} = \frac{\sum A_{(n-(n-1))}}{\sum A_T} \times 100 \quad (3.2)$$

onde,

$\sum A_{(n-(n-1))}$ – é o somatório das áreas no intervalo entre tempos de retenção de dois alcanos consecutivos; e

$\sum A_T$ – é o somatório da área total do cronograma.

A composição mineral foi determinada utilizando um analisador por fluorescência de raios X (XRF), da marca Thermo Scientific Niton XL3t Gold+. Os dados foram adquiridos e tratados por um programa propriedade do equipamento. Entre as bibliotecas disponíveis, a TestAll Geo foi a que melhor se ajustou aos carvões analisados.

Para determinar as concentrações de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre de uma amostra de carvão foi usado um analisador elementar da marca Thermo Scientific modelo Flash 2000 CHNS-O.

3.2.4 Indicadores energéticos

A densificação energética (DE) do produto foi calculada pela equação 3.3 (Yeoh *et al.*, 2018):

$$DE = \frac{PCS_{produto}}{PCS_{reagentes}} \quad (3.3)$$

A energia recuperada (ER) pelo produto foi calculada pela equação 3.4 (Cheng *et al.*, 2018):

$$ER = \frac{m_{produto}}{m_{reagentes}} * 100\% * DE \quad (3.4)$$

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Pirólise de azeite lampante, óleo de bagaço de azeitona e gordura avícola

3.3.1.1 Características das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas nestes ensaios foram caracterizadas quanto à sua massa volúmica e índice de acidez (Tabela 3. 3).

Tabela 3. 3 – Propriedades das matérias-primas utilizadas nos ensaios de pirólise.

Amostra	Massa volúmica (g.ml ⁻¹)	Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)
Azeite lampante (OO)	0,95	5,8
Óleo de bagaço de azeitona (OHO)	0,95	15,0
Gordura avícola (AF)	0,85	35,0

As amostras de OO e OHO exibem massas volúmicas semelhantes, típicas dos óleos vegetais (Noureddini, Teoh and Davis Clements, 1992), mas superiores à massa

volúmica dos combustíveis convencionais entre 0,75 e 0,84 g.ml⁻¹ (Demirbas, 2005; Canakci et al., 2013). A amostra de AF apresentou uma massa volúmica mais baixa, provavelmente devido à sua maior acidez e à presença de impurezas.

Os valores elevados da acidez destes lípidos residuais, em particular do óleo de bagaço de azeitona e da gordura avícola, evidenciam a extensa hidrólise de triglicéridos que ocorreu durante o processamento destas matérias-primas e torna-as completamente desaconselhadas para a produção de biodiesel por transesterificação (Ma and Hanna, 1999; Zhang *et al.*, 2003; Encinar, Gonzalez and Rodriguez-Reinares, 2005).

As matérias-primas utilizadas diferem também na sua composição de ácidos gordos pois enquanto o azeite lampante e o óleo de bagaço azeitona são produtos de origem vegetal onde predominam os ácidos gordos monoinsaturados e apresentam tipicamente baixas concentrações de ácidos gordos saturados (Bouaziz *et al.*, 2008), o mesmo não acontece com a gordura avícola, que tendo uma origem animal, deverá apresentar concentrações mais elevada de ácidos gordos saturados (Ramos *et al.*, 2019), o que representa uma desvantagem adicional se fosse considerada a sua utilização na produção de biodiesel por transesterificação, nomeadamente ao nível do ponto de névoa (Ma and Hanna, 1999).

3.3.1.2 Rendimentos de produtos da pirólise e da destilação

Na Tabela 3. 4 são mostrados os rendimentos dos produtos da pirólise (gases, líquidos e sólidos) e da destilação dos biolíquidos (F1 e F2).

Tabela 3. 4 – Rendimentos de produtos da pirólise e da destilação dos biolíquidos para a condição de pirólise a 420 °C.

Matérias primas	Tempo (min)	Atmosfera	Pressão (bar)	Rendimentos (%m/m)				
				Pirólise			Destilação	
				Gases	Líquidos	Sólidos	F1	F2
OO	10	Vácuo		11,2	88,8	0,0	33,6	20,8
OHO	10			11,1	88,9	0,0	42,5	46,2
AF	10			11,9	88,1	0,0	51,9	NR
OO	20			15,0	84,5	0,5	25,7	39,6
OHO	20			17,4	82,3	0,2	48,1	32,4
OO	30			16,1	82,0	1,9	33,7	34,4
OHO	30			44,0	55,2	0,8	17,7	48,4
AF	30			15,6	83,5	0,8	43,9	19,3
OO	10		Azoto	3	19,7	80,3	0,0	39,3
OHO	10	3		18,1	81,9	0,0	12,7	73,1
AF	10	2,4		26,0	74,0	0,0	18,3	58,0
OO	10	Metano	3	19,2	80,8	0,0	16,9	57,2
OHO	10		3	14,1	85,9	0,0	29,2	48,5
AF	10		3	18,7	81,3	0,0	18,1	40,4

Legenda: NR – Não realizado.

Os biolíquidos foram o principal produto da pirólise com rendimentos entre 55,2% e 88,9% da massa inicial. Os maiores rendimentos de biolíquidos foram obtidos em atmosfera a pressão reduzida, enquanto o uso das atmosferas de azoto e metano pareceu favorecer a formação de produtos gasosos; este resultado reflete a adição de um gás ao reator no início do ensaio e também poderá ter o contributo da solvatação dos produtos primários da pirólise pelo azoto e pelo metano que poderá impedir as reações de condensação (efeito de blindagem), levando à formação de compostos de menor peso molecular.

O aumento do tempo de residência causou um aumento nos rendimentos de produtos gasosos e sólidos porque, para um tempo de reação longo, podem ocorrer ambas as reações de clivagem térmica e de condensação (Bridgwater, Czernik and Piskorz, 1999).

A massa volúmica dos biolíquidos obtidos variou entre 0,82 g.ml⁻¹ e 0,87 g.ml⁻¹, valores que são mais próximos dos valores do gasóleo do que os registados para as correspondentes matérias-primas (Paul and Kemnitz, 2006; Aatola *et al.*, 2008). Estes resultados mostram que a pirólise produziu efetivamente algum tipo de transformação sobre as matérias-primas afetando as suas propriedades físico-químicas.

Os biolíquidos de pirólise foram destilados para isolar as frações mais voláteis e de menor peso molecular. Em condições comparáveis, de matéria-prima e tempo de residência, o uso da atmosfera de azoto ou metano parece favorecer a) a formação de líquidos destiláveis (F1 + F2) e b) o rendimento da fração mais pesada (F2).

3.3.1.3 Interpretação dos mecanismos de decomposição térmica através da distribuição do número de carbonos dos componentes dos biolíquidos destilados

A análise cromatográfica permitiu identificar os principais componentes presentes nos biolíquidos destilados e comparar o perfil das amostras com o de uma mistura de alcanos lineares do C7 ao C30.

Os principais grupos funcionais identificados nos biolíquidos destilados foram hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

A distribuição do número de carbonos dos componentes dos biolíquidos destilados foi também avaliada, assumindo-se como foi dito anteriormente que os compostos eluídos entre dois hidrocarbonetos lineares adjacentes têm todos o mesmo número de carbonos. Assim, as suas concentrações individuais relativas foram agrupadas e representadas em função do número de carbonos correspondentes como é mostrado na Figura 3.3 para ambas as frações dos biolíquidos destilados (F1 – Fração leve e F2 – Fração pesada) obtidas das três matérias-primas sob vácuo inicial.

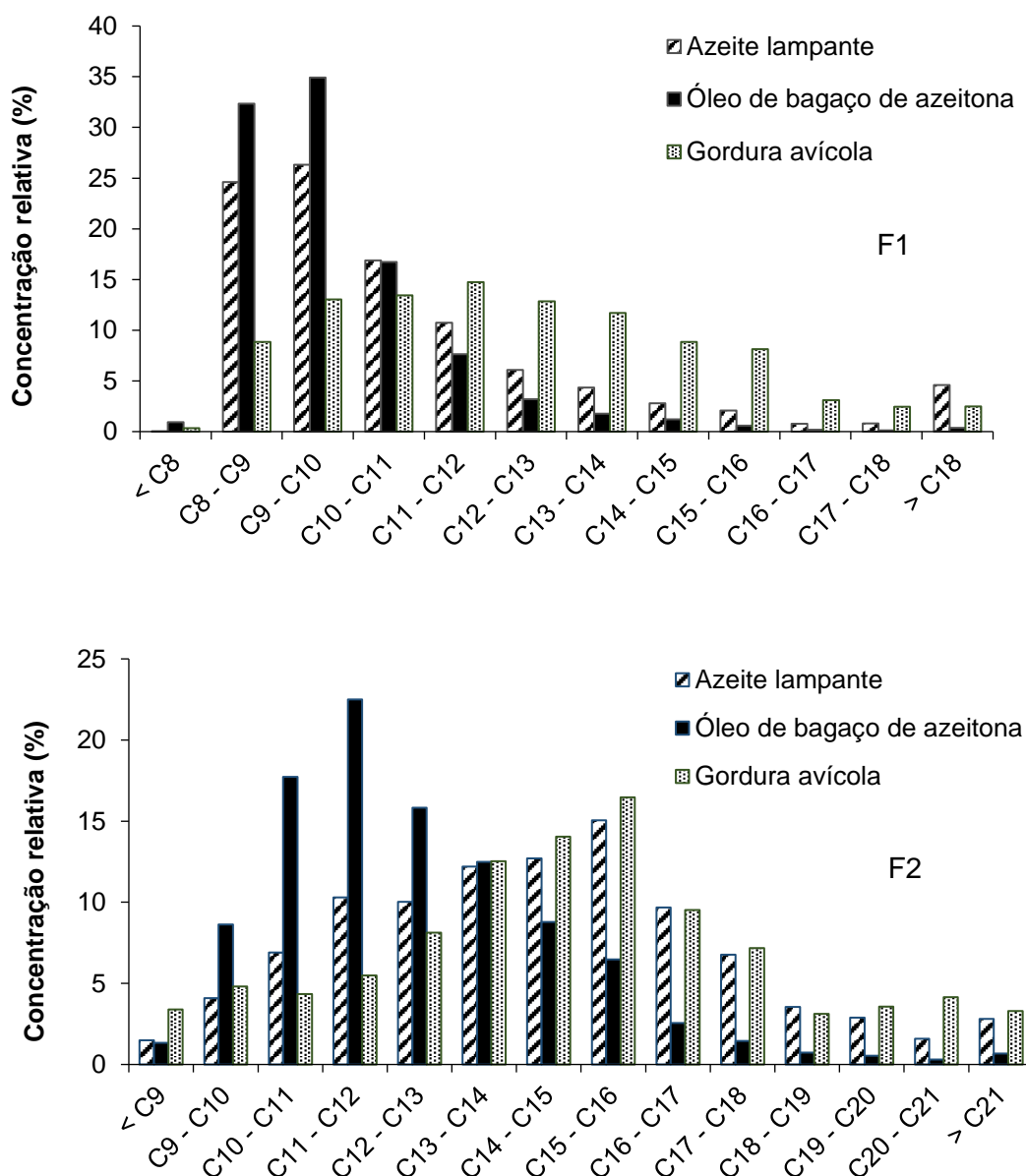


Figura 3. 3 – Distribuição do número de carbonos dos componentes dos biolíquidos destilados (F1 - Fração leve e F2 - Fração pesada) obtidas das três matérias-primas, sob vácuo inicial, a 420 °C e durante 30 min (Durão et al., 2018).

As distribuições do número de carbonos de ambas as frações destiladas mostram diferenças claras entre matérias-primas, mostrando que a natureza do resíduo lipídico é um parâmetro importante que influencia a composição dos bio-óleos de pirólise.

Na fração leve (F1) predominaram componentes com número de carbonos de C8 a C12, mas nos perfis do azeite lampante (OO) e do óleo de bagaço de azeitona (OHO)

registaram-se concentrações mais altas de componentes com 8 a 10 carbonos enquanto no perfil do biolíquido obtido a partir da gordura animal (AF) se registaram concentrações relativamente elevadas para os componentes com 8 a 16 carbonos. Esta observação pode resultar dos diferentes mecanismos de decomposição térmica que atuam nestes materiais lipídicos. Os óleos vegetais são compostos principalmente por ácidos gordos insaturados C18, ou seja, ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2), que possuem ligações duplas nas cadeias laterais dos triglicéridos; essas ligações duplas atuam como pontos reativos que favorecem a decomposição das cadeias laterais para produzirem hidrocarbonetos C8 e C9 (Figura 3. 4).

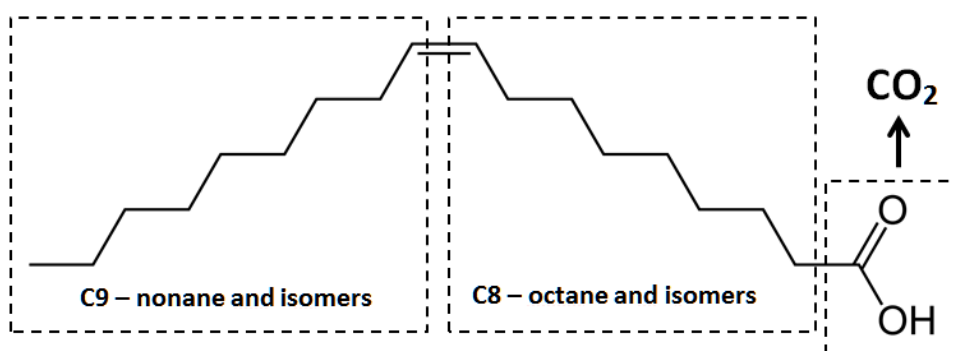


Figura 3. 4 – Representação esquemática das principais vias para a decomposição termoquímica do ácido oleico.

Por outro lado, a gordura animal que apresenta concentrações muito mais altas de ácidos gordos saturados, em particular ácido esteárico (C18:0) e ácido palmítico (C16:0), por descarboxilação produzem hidrocarbonetos saturados em C17 e C15 respectivamente; estes hidrocarbonetos podem sofrer clivagem térmica mas, porque não apresentam ligações duplas, a probabilidade de clivagem é equivalente para todas as ligações levando a uma distribuição regular de concentrações dos componentes com 16 carbonos ou menos (Figura 3. 5).

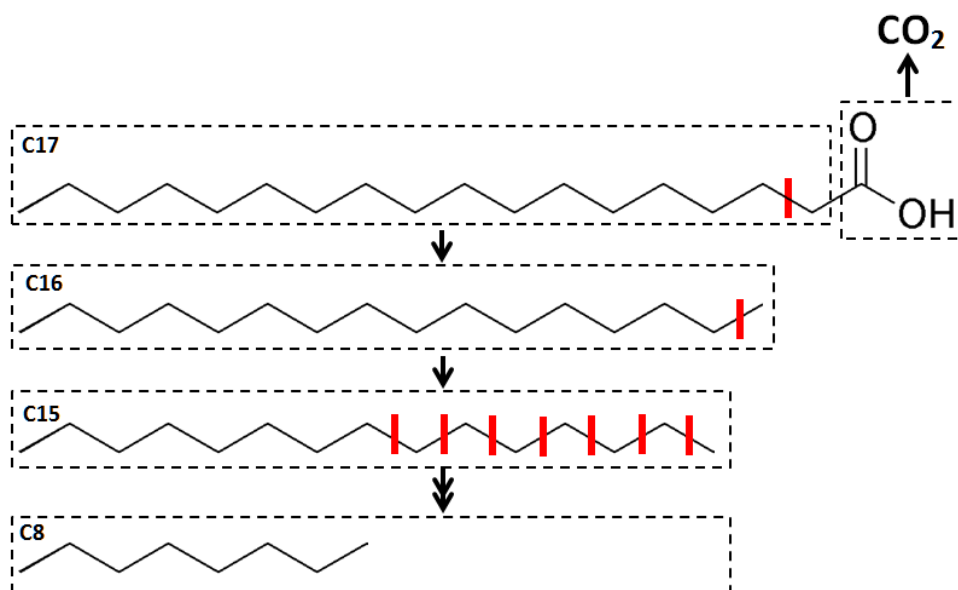


Figura 3. 5 – Representação esquemática da decomposição sequencial do ácido esteárico após descarboxilação sob condições pirolíticas.

Na composição da fração pesada (F2) encontram-se concentrações relativamente elevadas de componentes com 15 e com 17 carbonos que são produzidos por descarboxilação dos ácidos gordos C16 e C18, que predominam nas matérias-primas. Quantidades menores de hidrocarbonetos com 19 carbonos ou mais podem resultar da combinação de produtos primários de maior peso molecular, bem como da decomposição de ácidos gordos com mais de 18 carbonos, presentes nos óleos em concentrações residuais.

O óleo de bagaço de azeitona (OHO) apresentou uma proporção maior de componentes com menor número de carbonos, nomeadamente de C10 a C13 na fração pesada e C8 a C10 na fração leve, um comportamento que é consistente com a natureza insaturada e o índice de acidez elevado deste material lipídico.

A distribuição do número de carbonos das frações destiladas dos biolíquidos do OHO, obtidas por pirólise em atmosfera de azoto ou metano, é mostrada na Figura 3. 6.

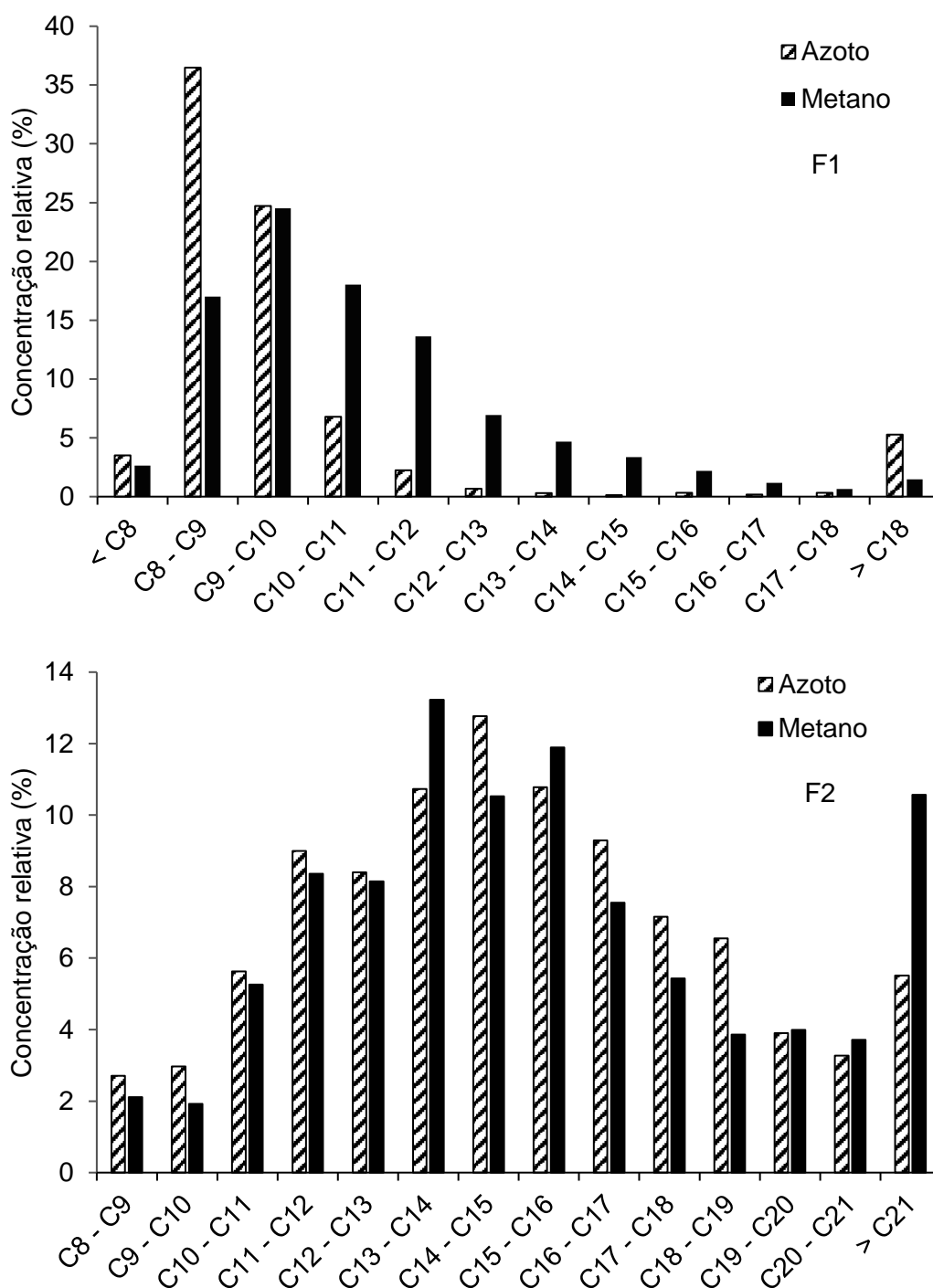


Figura 3. 6 – Distribuição do número de carbonos das frações destiladas (F1 - Fração leve e F2 - Fração pesada) dos biolíquidos do OHO obtidos por pirólise em atmosferas de azoto ou metano (pressão inicial = 3 bar), a 420 °C e durante 10 min (Durão et al., 2018).

O uso de CH₄ resultou numa estabilização dos componentes de maior peso molecular sobretudo na Fração F1, sugerindo que para além da solvatação dos produtos primários de pirólise, o metano também pode reagir com esses produtos para produzir derivados de maior peso molecular. Na fração F2, o efeito da atmosfera de metano foi mais evidente para os componentes com mais de 21 de carbonos cuja concentração foi cerca de metade nos biolíquidos obtidos em atmosfera de azoto.

Ao efetuar-se pirólise sob vácuo ou em atmosferas inertes, as ligações carbono-carbono poderão sofrer clivagem, mas não há uma fonte de átomos de hidrogénio para completar as quatro ligações exigidas pelos átomos de carbono na hibridação sp³. Portanto, os produtos primários de pirólise tendem a formar ligações duplas e/ou estruturas cíclicas a fim de produzirem moléculas mais estáveis. As concentrações totais de aromáticos e alifáticos nos biolíquidos foram avaliadas como a soma das concentrações relativas de cada componente individual (Figura 3. 7).

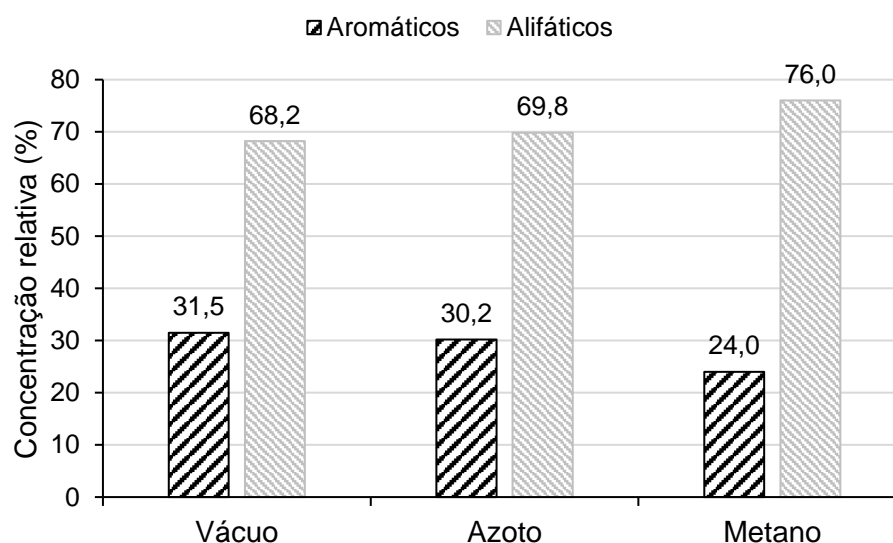


Figura 3. 7 – Concentrações relativas de componentes aromáticos e alifáticos presentes nos biolíquidos obtidos por pirólise do azeite lampante, durante 10 min, a 420 °C e atmosferas de vácuo inicial, azoto ou metano (Durão et al., 2018).

As concentrações relativas de componentes aromáticos e alifáticos eram comparáveis quando a pirólise foi realizada sob vácuo inicial ou em atmosfera de azoto, mas uma diminuição de 6% nos aromáticos totais e um aumento equivalente nos alifáticos totais foi observado quando o azoto foi substituído pelo metano; esta observação é também uma indicação de que o metano pode estar a agir não apenas como uma atmosfera não

oxidativa, mas também como um gás reativo nomeadamente estabilizando os produtos primários de pirólise e constituindo-se como uma fonte de átomos de hidrogénio.

3.3.2 Pirólise de óleo de girassol usado e óleo alimentar usado

3.3.2.1 Características das matérias-primas

A composição elementar, poder calorífico, massa volúmica e índice de acidez das matérias-primas utilizadas nestes ensaios são apresentados na Tabela 3. 5 e o perfil de FT-IR destes resíduos lipídicos são representados na Figura 3. 8.

Tabela 3. 5 – Composição, poder calorífico e propriedades físico-químicas das matérias-primas.

Matérias-primas	Composição elementar (%m/m)					PCS (MJ.kg ⁻¹)	Massa volúmica (g.cm ⁻³)	Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)
	C	H	N	S	O			
OGU	76,8	11,7	0,0	0,0	11,5	39,2	0,89	0,85
OAU	74,2	11,3	0,1	0,0	14,4	38,8	0,91	15,8

A composição e propriedades do OGU são comparáveis com resultados da literatura para o mesmo tipo de óleo vegetal (Sotelo-Boyás, Liu and Minowa, 2011).

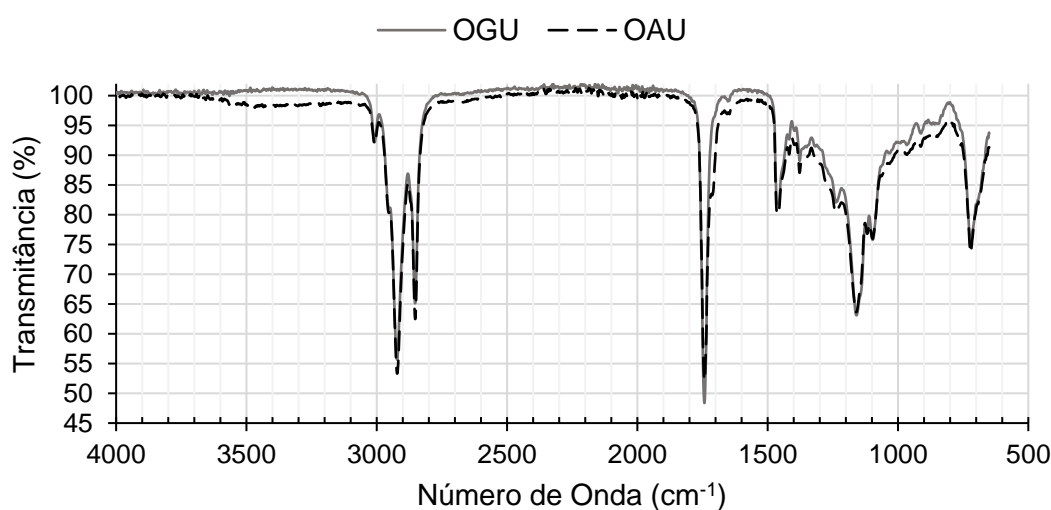


Figura 3. 8 – FT-IR do OGU e do OAU.

Os dois espectros apresentam praticamente as mesmas bandas características. A amostra de OAU apresenta uma banda de estiramento axial das ligações O-H na zona dos 3200-3650 cm^{-1} , que não aparece no OGU, revelando presença de alguma água na amostra (Coates, 2006).

Embora algumas propriedades apresentem valores próximos, os dois materiais distinguem-se principalmente pelo grau de degradação expresso pelo índice de acidez e pela presença de alguma água emulsificada, que pode justificar a banda correspondente ao grupo OH no espectro de FT-IR e a massa volúmica mais elevada da amostra de OAU.

3.3.2.2 Rendimentos de produtos da pirólise

Em anexo pode ser consultada a Tabela A.3. 1 com os rendimentos de produtos da pirólise. Em todos os testes foram obtidos três produtos (gases, líquidos e sólidos) tendo os líquidos alcançado os rendimentos mais elevados. Os líquidos alcançaram rendimentos máximos a 420 °C (87,7 %m/m para o OGU e 83,7 %m/m para o OAU). Em algumas amostras líquidas foi possível identificar duas fases líquidas (aquosa e orgânica) separadas naturalmente. A água presente nos líquidos de pirólise é originária principalmente da matéria-prima, como pode ser atestado pelo OAU.

Os rendimentos apresentados para os bio-óleos (mínimo de 52,6 %m/m e máximo de 86,1 %m/m) estão em conformidade com estudos anteriores apresentados por outros autores. Wiggers *et al.* (2009) determinaram rendimentos de 72-73 %m/m para o bio-óleo de pirólise de resíduos do óleo de peixe a 525 °C (Wiggers *et al.*, 2009); Fontes *et al.* (2009) registaram um rendimento de 50 %m/m para o bio-óleo de pirólise de lamas de sistemas de tratamento de águas residuais (Fontes *et al.*, 2009); Asomaning *et al.* (2014d) obtiveram rendimentos de 76-80% para os bio-óleos de pirólise de óleo de camélia e de gorduras não comestíveis (sebo, gordura amarela, gordura castanha) (Asomaning, Mussone and Bressler, 2014d).

As Figura 3. 9 a 3.13 mostram os rendimentos de produtos da pirólise desagregados para diferentes condições experimentais.

3.3.2.2.1 Efeito da pressão

Um conjunto de experiências foram realizadas para avaliar o efeito da pressão de metano na distribuição dos produtos de pirólise. Os rendimentos dos produtos da pirólise, obtidos para pressões de CH₄ de 2 bar, 4 bar e 6 bar são apresentados na Figura 3. 9.

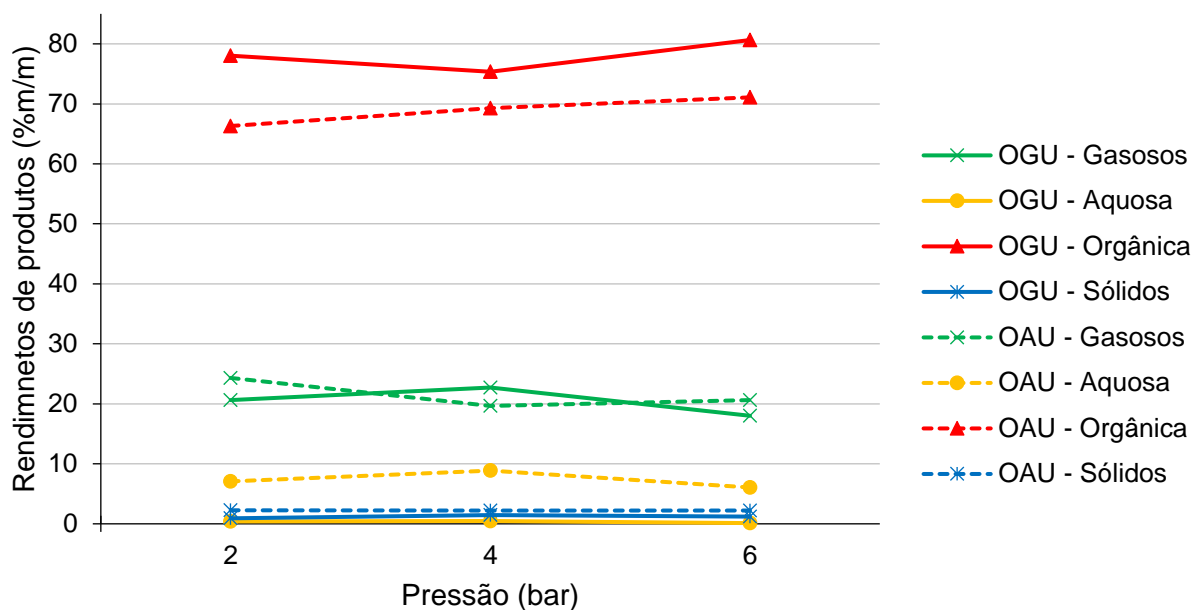


Figura 3. 9 – Rendimentos de produtos da pirólise obtidos às pressões de 2 bar, 4 bar e 6 bar com CH₄, a 420 °C e 20 min.

O aumento da pressão de metano contribuiu para um ligeiro aumento de produtos líquidos orgânicos e uma diminuição proporcional dos produtos gasosos. Estes resultados podem refletir a reação do metano com produtos primários da pirólise dos lípidos e conversão de produtos gasosos em produtos líquidos. Por outro lado, a reação com o metano pode estabilizar os produtos primários e limitar as reações secundárias de decomposição e de rearranjo. Finalmente uma maior pressão de metano também é um fator que pode favorecer as reações de condensação, nomeadamente entre produtos de baixo peso molecular para produzir compostos de maior peso molecular, logo favorecendo a conversão de gases em líquidos (Xu *et al.*, 2020).

Os rendimentos da fração aquosa do OAU foram substancialmente superiores aos do OGU, o que pode resultar da eliminação de água emulsificada bem como da desidratação de ácidos gordos livres. O maior rendimento de fase aquosa do OAU pode também resultar da maior formação de produtos de pirólise oxigenados que são solúveis nesta fase aquosa. Essa hipótese é coerente com o menor rendimento de bio-óleo, registado para o OAU relativamente ao OGU.

Os rendimentos dos produtos sólidos foram relativamente baixos o que significa que, nas condições de ensaio, as matérias-primas sofreram decomposição termoquímica e as reações de condensação não foram favorecidas.

3.3.2.2.2 Efeito da temperatura

Os rendimentos de produtos da pirólise, obtidos às temperaturas de 400 °C, 420 °C e 440 °C, são apresentados na Figura 3. 10.

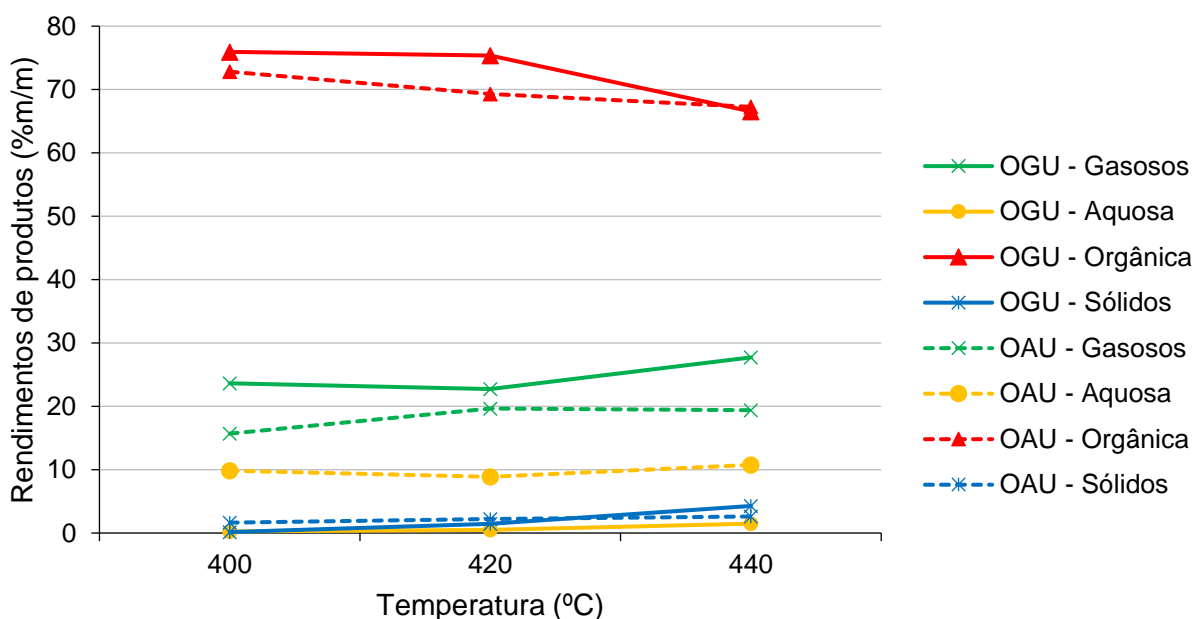


Figura 3. 10 – Rendimentos de produtos da pirólise obtidos às temperaturas de 400 °C, 420 °C e 440 °C em atmosfera de CH₄ a 4 bar e 20 min.

As temperaturas mais elevadas parecem favorecer a formação de produtos gasosos e sólidos. Esta conclusão está em conformidade com outros trabalhos que abordaram o efeito da temperatura no rendimento da pirólise de lípidos (Idem, Katikaneni and

Bakhshi, 1996; Maher *et al.*, 2008). Os rendimentos da fração aquosa mostram que pouco crescem com a temperatura, a desidratação terá sido alcançada a temperaturas inferiores.

Para os produtos gasosos, os valores apresentados de crescimento com a temperatura eram espectáveis porque a clivagem das ligações C-C é intensificada à medida que é aumentada a temperatura (Idem, Katikaneni and Bakhshi, 1996).

Também nestas condições o OAU apresentou rendimentos mais baixos de produtos líquidos orgânicos (bio-óleos) e de gases e rendimentos superiores de fase aquosa relativamente ao OGU.

3.3.2.2.3 Efeito do tempo

Os rendimentos de produtos da pirólise, obtidos para tempos de residência de 10 min, 20 min e 30 min, são apresentados na Figura 3. 11.

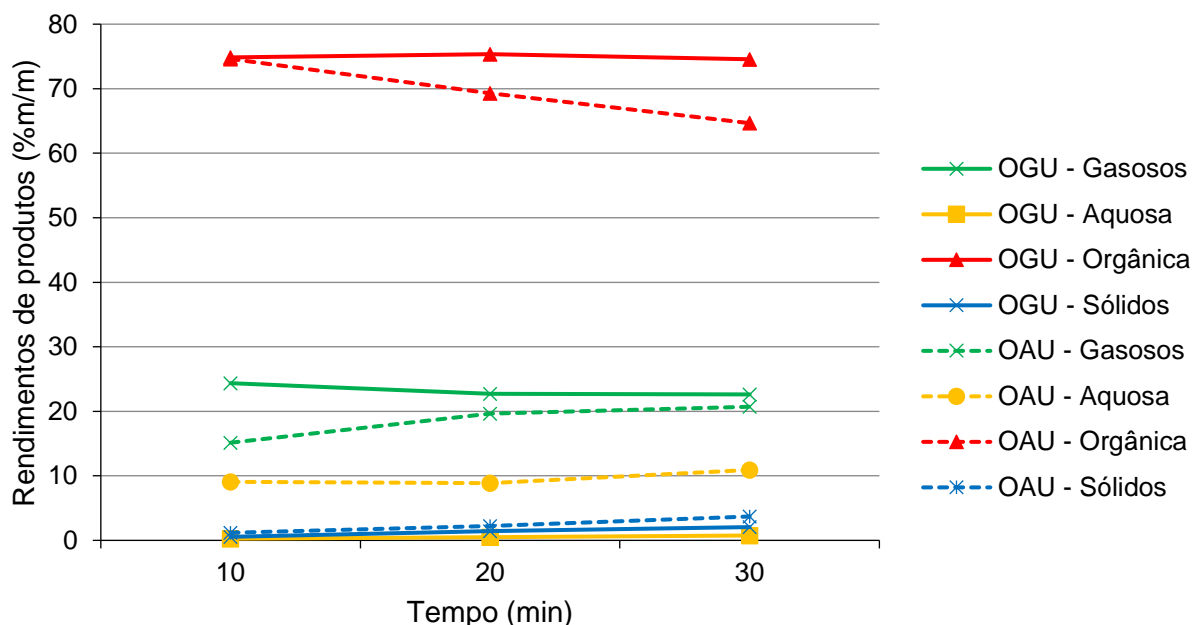


Figura 3. 11 – Rendimentos de produtos da pirólise obtidos para tempos de residência de 10 min, 20 min ou 30 min em atmosfera de CH₄ a 4 bar e 420 °C.

O tempo de residência referido corresponde ao tempo à temperatura do ensaio, mas tratando-se de um ensaio em descontínuo as matérias-primas estão sujeitas a um

período de cerca de 30 min durante o qual a temperatura sobe até ao valor do ensaio e os produtos da pirólise estão sujeitos a um período de cerca de 60 min durante o qual a temperatura do reator decresce desde a temperatura do ensaio até à temperatura ambiente. Durante o período de aquecimento a pressão do reator só aumenta significativamente a partir dos 350°C, o que indica que só a partir dessa temperatura ocorre clivagem crescente das ligações C-C. Já no caso do período de arrefecimento, a temperatura decresce rapidamente (~10 min) da temperatura do ensaio até cerca de 300 °C, sob o efeito da água de arrefecimento que é admitida num circuito interno. No entanto durante os restantes 50 min, a temperatura decresce lentamente desde os 300 °C até à temperatura ambiente e nesse período os produtos primários de pirólise podem reagir entre si para originar produtos secundários. Como no final do ensaio os produtos formados estão maioritariamente no estado gasoso, durante este período de arrefecimento a pressão do reator também decresce continuamente à medida de os produtos de pirólise condensam por atingir temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição.

O tempo de reação afetou de forma distinta as duas matérias-primas testadas. No caso do OGU, o aumento do tempo de reação aumentou os rendimentos de sólidos e de fase aquosa, ou seja, favoreceu as reações de desoxigenação e de condensação, mas não influenciou de forma significativa os rendimentos de gases e bio-óleos. Já no caso do OAU à medida que o tempo cresce aumentam os rendimentos de produtos gasosos e sólidos, mas também diminuem os rendimentos de bio-óleos. Para tempos de residência crescentes, para além de se incrementarem as reações primárias de clivagem ocorrem reações secundárias de polimerização que se vão traduzir num aumento da produção de sólidos. Estas ocorrências fazem-se sentir mais no OAU por este estar mais degradado.

Segundo Asomaning *et al.* (2014a), as condições ideais encontradas para a maximização da produção de HC, a partir da pirólise do ácido linoleico, foram entre 430 °C a 450 °C para tempos de reação variando entre 0,5 hora a 1 hora (Asomaning, Mussone and Bressler, 2014a). Os valores (temperatura e tempo) usados nos nossos ensaios de pirólise estão em conformidade com estes autores, ou seja, procurou-se maximizar a produção de bio-óleos.

3.3.2.2.4 Efeito da atmosfera

Os rendimentos de produtos da pirólise, obtidos em atmosfera de CH₄ ou em vácuo, são apresentados na Figura 3. 12.

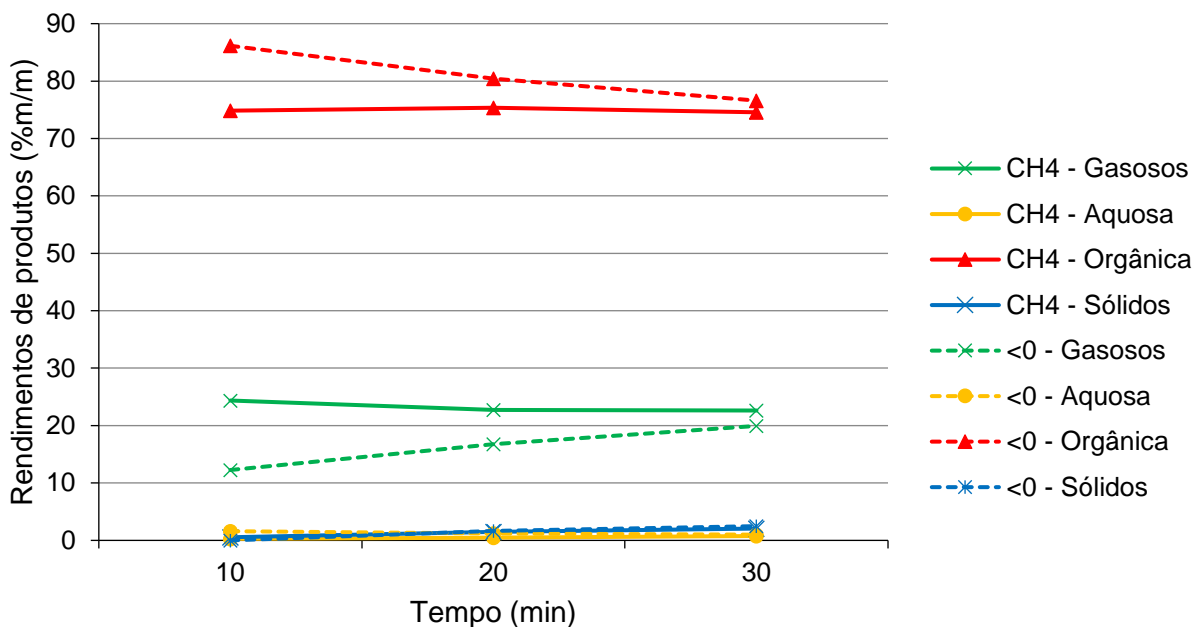


Figura 3. 12 – Rendimentos de produtos da pirólise do OGU obtidos em atmosfera de CH₄ ou em vácuo (<0), a 420 °C, para 10 min, 20 min ou 30 min.

Quando se utilizou uma atmosfera de vácuo inicial os rendimentos de produtos gasosos em vácuo foram inferiores aos obtidos em atmosfera de CH₄ e os de produtos orgânicos foram superiores o que pode apenas refletir a presença de metano na fase gasosa. Na condição de vácuo inicial os rendimentos de gases aumentaram com o tempo de residência enquanto os rendimentos de bio-óleo decresceram, o que indica que os processos de clivagem das matérias-primas apresentaram algumas limitações de ordem cinética.

Os rendimentos de sólidos em atmosfera de CH₄ e em vácuo são praticamente iguais, embora o CH₄ apresente, em média, valores ligeiramente menores mostrando algum efeito de blindagem da atmosfera de metano.

Segundo Asomaning *et al.* (2014b) a atmosfera de CH₄ parece não interferir de forma relevante no rendimento de produtos (Asomaning, Mussone and Bressler, 2014b). É

nosso entendimento que a atmosfera de CH_4 produz uma estabilização dos rendimentos de produtos independentemente do tempo.

3.3.2.2.5 Efeito do catalisador

Um conjunto de experiências foram realizadas para estudar o efeito dos catalisadores na distribuição de produtos da pirólise. Os rendimentos de produtos da pirólise do OGU obtidos sem catalisador, com bicarbonato de sódio e com carbonato de sódio são apresentados na Figura 3. 13.

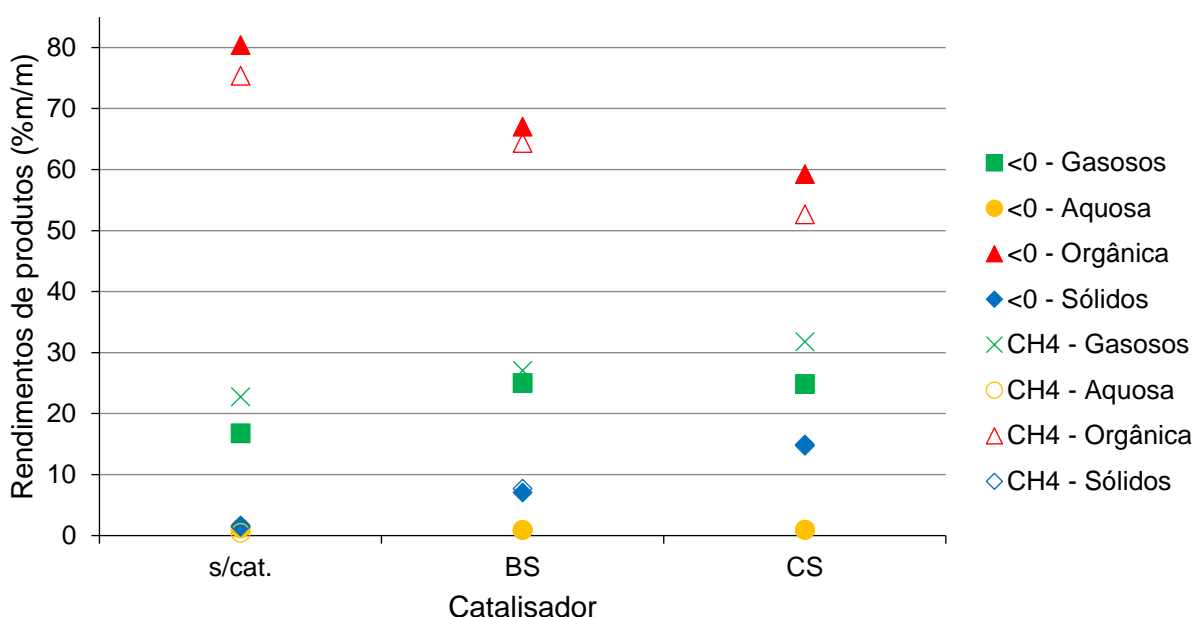


Figura 3. 13 – Rendimentos de produtos da pirólise do OGU obtidos sem catalisador, com bicarbonato de sódio (BS) e com carbonato de sódio (CS) em atmosfera de CH_4 ou vácuo, a 420 °C e 20 min.

Os catalisadores introduziram alterações nos rendimentos de produtos exceto para a fase aquosa. Os rendimentos de produtos da clivagem catalítica com BS são intermediários entre a pirólise e a clivagem catalítica com CS.

Os rendimentos de produtos gasosos e sólidos cresceram com a catálise à custa dos bio-óleos. De notar que a presença do catalisador no meio reacional constitui uma matriz sólida que pode promover a precipitação de componentes mais pesados. Esse efeito não foi equivalente para o carbonato e para o bicarbonato o que pode resultar de algum

grau de reação do bicarbonato de sódio nas condições do ensaio, nomeadamente com espécies ácidas ou básicas presentes no meio reacional.

Os testes com catalisador promoveram uma maior decomposição das matérias-primas observando-se um aumento na produção de gases. O rendimento de bio-óleos diminuiu devido à maior taxa de decomposição para produzir componentes de menor peso molecular (gases) bem como alguma deposição de componentes pesados na superfície do catalisador aumentando significativamente o rendimento de sólidos. Este efeito foi mais pronunciado nos ensaios realizados em atmosfera de metano do que em atmosfera de vácuo, como já tinha sido observado nos ensaios sem catalisador. A constatação relativa à redução do rendimento de bio-óleo é oposta ao que é afirmado por Bezergianni (Bezergianni and Stella Bezergianni, 2013).

3.3.2.3 Características dos produtos gasosos

Na Tabela 3. 6 são mostrados a composição e o conteúdo energético dos produtos gasosos da pirólise.

Tabela 3. 6 – Composição (%v/v) e poder calorífico inferior (PCI) estimado dos produtos gasosos da pirólise.

Código	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂ S	N ₂	CH ₄	CO	H ₂	UK	PCI (MJ.Nm ⁻³)
OGU (CH ₄ , 2, 420, 20)	11,3	1,6	6,4	0,0	0,2	1,5	32,0	39,0	3,6	4,4	23,7
OGU (CH ₄ , 4, 420, 20)	9,3	1,3	5,8	0,1	0,4	2,4	38,2	37,5	3,3	1,7	25,4
OGU (CH ₄ , 6, 420, 20)	8,5	1,2	5,1	0,1	0,4	4,3	48,2	27,3	3,3	1,6	27,5
OAU (CH ₄ , 2, 420, 20)	20,5	2,0	6,9	0,0	0,4	1,5	38,5	22,7	3,7	3,8	24,9
OAU (CH ₄ , 4, 420, 20)	19,8	1,5	6,0	0,0	0,3	1,4	43,0	17,9	3,4	6,7	25,0
OAU (CH ₄ , 6, 420, 20)	14,8	1,3	5,5	0,1	0,3	2,8	50,2	17,3	2,8	4,9	27,4
OGU (CH ₄ , 4, 400, 20)	8,8	1,2	4,5	0,1	0,4	5,5	38,9	36,3	2,5	1,8	24,5
OGU (CH ₄ , 4, 440, 20)	8,4	1,1	6,6	0,1	0,3	10,8	36,5	29,5	2,1	4,6	24,0
OAU (CH ₄ , 4, 400, 20)	19,3	1,5	4,9	0,1	0,4	2,6	48,9	16,1	2,7	3,5	26,4
OAU (CH ₄ , 4, 440, 20)	19,3	1,3	6,7	0,0	0,4	3,6	44,8	15,9	3,4	4,6	25,9

Código	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂ S	N ₂	CH ₄	CO	H ₂	UK	PCI (MJ.Nm ⁻³)
OGU (CH ₄ , 4, 420, 10)	8,7	1,3	5,1	0,0	0,2	2,9	40,0	33,7	3,0	5,1	25,0
OGU (CH ₄ , 4, 420, 30)	9,3	1,3	6,2	0,2	0,3	0,6	39,6	34,2	3,2	5,1	25,9
OAU (CH ₄ , 4, 420, 10)	17,3	1,6	5,4	0,1	0,3	4,3	44,1	18,7	3,3	4,9	25,3
OAU (CH ₄ , 4, 420, 30)	19,7	1,3	6,3	0,2	0,4	3,1	44,8	15,9	3,3	5,0	25,7
OGU (<0, 420, 10)	15,6	2,7	6,3	0,0	0,4	3,1	8,7	57,4	5,0	0,8	17,6
OGU (<0, 420, 20)	15,4	3,0	8,8	0,0	0,0	0,0	10,4	56,0	4,7	1,7	19,9
OGU (<0, 420, 30)	13,4	2,1	8,4	0,0	0,4	2,9	13,5	54,5	4,3	0,5	20,2
OGU (BS, <0, 420, 20)	25,8	1,5	8,9	0,0	0,1	10,1	26,0	12,8	5,7	9,4	16,1
OGU (BS, CH ₄ , 4, 420, 20)	20,6	1,1	7,4	0,0	0,0	11,2	32,4	15,6	10,5	1,4	18,4
OGU (CS, <0, 420, 20)	23,7	1,6	9,7	0,0	0,0	15,5	22,4	14,1	5,5	7,6	15,2
OGU (CS, CH ₄ , 4, 420, 20)	17,9	1,1	7,4	0,0	0,4	13,9	35,6	13,9	9,7	0,0	19,4

Legenda: UK – Desconhecido

A presença de produtos gasosos na pirólise é só por si uma evidência da decomposição termoquímica dos lípidos.

A análise cromatográfica dos produtos gasosos mostra forte presença de CH₄, CO e CO₂. O C₂H₆ e o hidrogénio ocupam as posições intermédias. A presença de N₂ em concentrações baixas mostra que o processo de pirólise se desenrolou numa atmosfera praticamente isenta de ar. Os hidrocarbonetos totalizam entre 17,7 %v/v e 57,1 %v/v e os gases combustíveis totalizam entre 53,3 %v/v e 86,2 %v/v. A presença de compostos não combustíveis, como o CO₂ e o N₂, perfazem entre 9,9 %v/v e 35,9 %v/v do total.

Todas as amostras dos gases da pirólise em atmosfera de CH₄ apresentaram uma composição mais rica em CH₄ do que as amostras em vácuo como seria natural. O teor de CH₄ na composição cresce com o volume de CH₄ injetado no reator (a pressão).

As amostras de OAU são mais ricas em CO₂ e CH₄ e mais pobres em CO que as de OGU, o que pode refletir a mais fácil descarboxilação dos ácidos gordos livres.

A presença de CO e de CO₂ nos gases de pirólise mostra que houve desoxigenação dos ácidos gordos / hidrocarbonetos por descarbonilação e por descarboxilação respectivamente.

Os catalisadores fomentaram o aparecimento de mais CO₂ e hidrogénio nos gases de pirólise e menos CO, ou seja, promoveram as reações de descarboxilação. A presença de mais hidrogénio mostra que houve alguma clivagem do CH₄ nos ensaios com catalisadores.

O PCI das amostras apresentam valores compreendidos entre 15,2 MJ.Nm⁻³ e 27,5 MJ.Nm⁻³; estes valores estão acima dos 5,8 MJ.Nm⁻³ conseguidos pelo gás de síntese obtido da biomassa seca (Golden, Reed and Das, 1988). Para o cálculo fez-se uso dos valores standardizados para o PCI de cada gás constituinte da referência (Waldheim, 2001). Por outro lado, há uma pequena parcela de compostos desconhecidos que não foram identificados pelo equipamento e que poderão aumentar ligeiramente o PCI das amostras.

Impedimentos de ordem logística e material, inviabilizaram que as análises por GC-TCD fossem realizadas imediatamente após os ensaios de pirólise; assim, o H₂ pode ter sido subavaliado por ter escapado parcialmente do saco antes da análise.

3.3.2.4 Características dos bio-óleos

Para a caracterização físico-química dos bio-óleos foram efetuadas determinações visando a massa volúmica, o conteúdo energético e o FT-IR. Adicionou-se ao texto o resultado da análise elementar de quatro amostras de bio-óleo.

Na Tabela 3. 7 são mostrados valores da massa volúmica e do conteúdo energético dos bio-óleos.

Tabela 3. 7 – Valores da massa volúmica (ρ) e do poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos de pirólise.

Código do ensaio	ρ (g.ml ⁻¹)	PCS (MJ.kg ⁻¹)	Código do ensaio	ρ (g.ml ⁻¹)	PCS (MJ.kg ⁻¹)
OGU (CH ₄ , 2, 420, 20)	0,83	41,8	OGU (CH ₄ , 4, 420, 30)	0,83	42,4
OGU (CH ₄ , 4, 420, 20)	0,84	42,1	OAU (CH ₄ , 4, 420, 10)	0,88	40,3
OGU (CH ₄ , 6, 420, 20)	0,85	42,2	OAU (CH ₄ , 4, 420, 30)	0,85	41,6
OAU (CH ₄ , 2, 420, 20)	0,85	40,8	OGU (<0, 420, 10)	0,87	41,7
OAU (CH ₄ , 4, 420, 20)	0,86	40,9	OGU (<0, 420, 20)	0,86	42,1
OAU (CH ₄ , 6, 420, 20)	0,87	41,1	OGU (<0, 420, 30)	0,85	42,3
OGU (CH ₄ , 4, 400, 20)	0,85	41,5	OGU (BS, <0, 420, 20)	0,83	44,0
OGU (CH ₄ , 4, 440, 20)	0,83	41,8	OGU (BS, CH ₄ , 4, 420, 20)	0,81	44,3
OAU (CH ₄ , 4, 400, 20)	0,87	40,3	OGU (CS, <0, 420, 20)	0,84	44,2
OAU (CH ₄ , 4, 440, 20)	0,85	40,8	OGU (CS, CH ₄ , 4, 420, 20)	0,82	44,3
OGU (CH ₄ , 4, 420, 10)	0,85	41,8			

Verifica-se uma redução na massa volúmica dos bio-óleos em relação às matérias primas. Em média, a redução foi de 4,8% para o OGU e 5,1% para o OAU.

Como é sabido a pirólise é um método de densificação energética (Isahak *et al.*, 2012). Em todas as amostras verifica-se que o PCS do bio-óleo foi sempre superior às matérias primas que lhe deram origem, como resultado da eliminação de oxigénio e preservação dos componentes responsáveis pelo poder calorífico como o carbono e o hidrogénio (Ito *et al.*, 2012). Os bio-óleos apresentam PCS compreendidos entre 40,3 MJ.kg⁻¹ e 44,3 MJ.kg⁻¹. A diferença de conteúdo energético que existia entre o OGU e o OAU manteve-se para os bio-óleos respetivos. Os valores da massa volúmica e do conteúdo energético estão de acordo com os valores descritos na literatura para a clivagem de gorduras residuais (da Silva Almeida *et al.*, 2017).

As diferenças encontradas para a massa volúmica e para o PCS das amostras a 2 bar, 4 bar e 6 bar são pequenas. A massa volúmica e o PCS parecem, no entanto, crescer ligeiramente com a pressão de metano.

A temperatura parece ter um efeito mais marcante sobre o conteúdo energético do bio-óleo que a pressão. O aumento do PCS com o aumento da temperatura de pirólise resulta do aumento da desoxigenação e eventual desidratação do bio-óleo (Ito *et al.*, 2012). Relativamente à massa volúmica dos bio-óleos verifica-se uma diminuição dos mesmos com o aumento da temperatura.

Tal como a temperatura, o tempo parece ter um efeito marcante sobre a massa volúmica e o conteúdo energético dos bio-óleos (mais óbvio para os bio-óleos dos OAU). O PCS cresceu com o tempo e isso deve-se ao incremento da clivagem (Chiaramonti *et al.*, 2016). O tempo de 30 min aproxima os PCS do OAU e do OGU sendo alcançados os valores mais elevados, a este facto não é alheio a circunstância de se ter obtido o rendimento máximo de 10,9 %m/m para a fração aquosa do OAU; o tempo foi um parâmetro fundamental na desidratação do bio-óleo. Relativamente à massa volúmica verificou-se uma diminuição com o tempo.

A massa volúmica do bio-óleo de vácuo é mais elevada que a do CH₄. Para os mesmos tempos de residência, a massa volúmica dos bio-óleos obtidos em atmosfera de CH₄ foi em média 3% inferior à massa volúmica dos bio-óleos obtidos em vácuo. Comparando com o vácuo, o CH₄ aumentou o conteúdo energético do bio-óleo. Uma possível explicação é a de que o CH₄ pode ter atuado neste processo de pirólise como um fornecedor de hidrogénio que se terá traduzido na desidratação do bio-óleo e/ou na saturação das cadeias carbonadas (Xu *et al.*, 2020).

Os bio-óleos provenientes da clivagem catalítica alcançaram os melhores valores de PCS entre todas as amostras. Mais uma vez, os bio-óleos das amostras catalisadas em atmosfera de CH₄ apresentaram valores superiores de PCS relativamente às amostras catalisadas em vácuo. Por fim, os valores de PCS alcançados pelas amostras catalisadas com BS e CS são praticamente iguais.

O teor de carbono dos bio-óleos foi avaliado por análise elementar e variou entre 79,3% e 85% o que indica que a desoxigenação foi eficiente e como consequência foram obtidos bio-óleos com elevado teor de carbono e elevado poder calorífico.

Na Figura 3. 14 são mostrados os FT-IR dos bio-óleos de pirólise do OGU não catalisado e catalisado com BS e CS em atmosfera de CH₄.

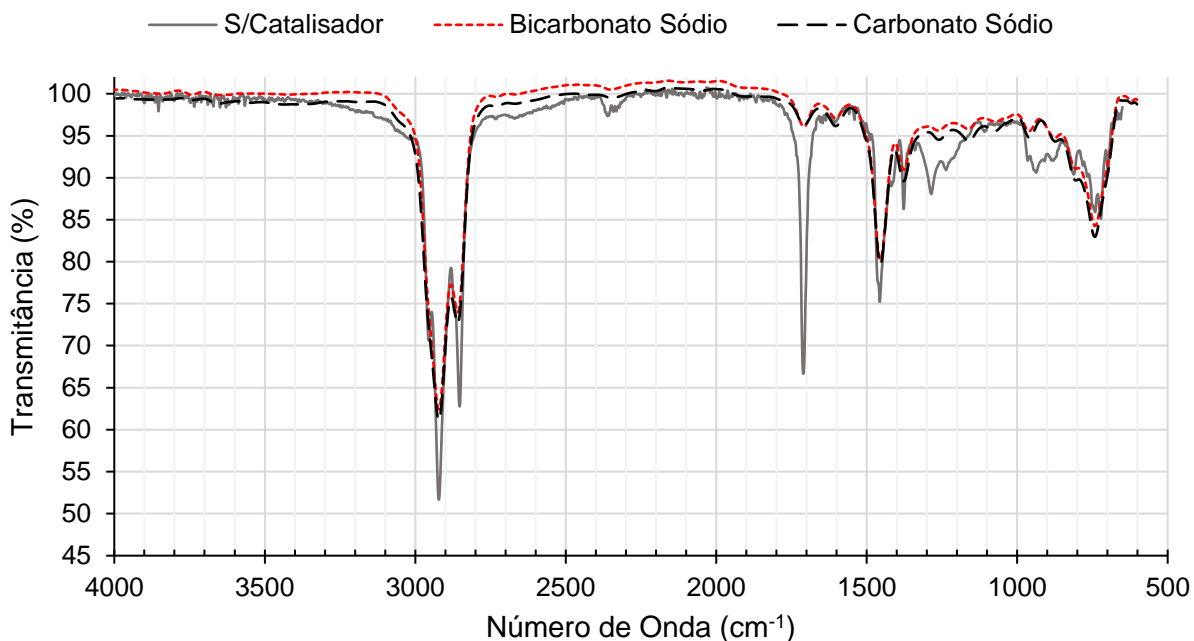


Figura 3. 14 – FT-IR dos bio-óleos de pirólise de OGU não catalisado e catalisado com BS e CS em atmosfera de CH₄ a 4 bar, a 420 °C e 20 min.

Os espectros mostrados são semelhantes a outros descritos na referência (da Silva Almeida *et al.*, 2017). Os FT-IR dos bio-óleos produzidos pelos dois catalisadores (BS, CS) são semelhantes, mas observam-se algumas diferenças relativamente ao perfil do bio-óleo obtido sem catalisador.

Na Tabela 3. 8 estão identificados o número de onda das bandas principais e os grupos funcionais atribuídos aos FT-IR dos bio-óleos da Figura 3. 14.

Tabela 3. 8 – Números de onda (cm^{-1}) das bandas principais e os grupos funcionais atribuídos aos FT-IR dos bio-óleos da Figura 3. 14 (Coates, 2006; OChemOnline, 2016).

Bio-óleo OGU			Grupo funcional atribuído
S/Cat.	BS	CS	
2955	-	-	Estiramento C-H assimétrico/simétrico do grupo metilo, alcanos
2922, 2853	2922, 2859	2922, 2859	Estiramento C-H assimétrica/simétrica do grupo metileno, alcanos
1711	1708	1708	Estiramento C=O, cetonas e ácidos carboxílicos
--	1604	1603	Estiramento C=C-C do anel aromático
1456	1455	1455	Deformação C-H assimétrica/simétrica do grupo metilo e metileno, alcanos. Estiramento C=C-C do anel aromático
1377	1377	1374	Deformação C-H assimétrica/simétrica do grupo metilo. Deformação OH
1286	--	--	Estiramento C-O, ésteres aromáticos. Deformação OH no plano
--	961	959	Deformação C-H no plano aromático. Vibrações no anel do ciclohexano
937	--	--	Vibrações no anel do ciclohexano
812	--	--	Deformação C=C, alcenos. Deformação C-H fora do plano aromático
741	741	742	Metileno – $(\text{CH}_2)_n$ – Balanço. Deformação C-H fora do plano aromático
722	--	--	Metileno – $(\text{CH}_2)_n$ – Balanço. Deformação C-H fora do plano aromático. Deformação C=C, alcenos.
698	--	--	Deformação C-H fora do plano aromático

Comparando então os espectros dos bio-óleos verifica-se que houve:

- a) uma forte redução da banda do grupo metileno e alguma redução do grupo metilo (2922 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} e 1456 cm^{-1}) nas amostras catalisadas;
- b) o desaparecimento quase completo das cetonas e dos ácidos carboxílicos (1711 cm^{-1}) nas amostras catalisadas;

c) o desaparecimento dos aromáticos (1286 cm^{-1} e 937 cm^{-1}) nas amostras catalisadas.

Ao compararmos a clivagem catalítica com a térmica verifica-se que:

a) a redução do grupo metileno se vai traduzir na redução do tamanho das moléculas e conseqüente formação de mais compostos leves;

b) o desaparecimento dos ácidos carboxílicos mostra ter havido desoxigenação dos produtos oriundos da clivagem primária. Os compostos oxigenados deram origem a hidrocarbonetos. O efeito desoxigenante do catalisador provoca uma redução no índice de acidez dos bio-óleos catalisados.

c) os aromáticos deram origem a compostos alifáticos; o CH_4 deve ter funcionado como um fornecedor de hidrogénio na pirólise.

Em suma, os catalisadores produziram alterações na composição dos bio-óleos incorporando mais compostos leves e desoxigenação dos bio-óleos, reduziram a sua massa volúmica e aumentaram o seu PCS.

3.3.2.5 Características dos bio-óleos destilados

Os bio-óleos foram submetidos a um processo de destilação simples monitorizando-se a temperatura. Da destilação do bio-óleo obtiveram-se duas frações: a) uma destilada formada pelos compostos com pontos de ebulição no intervalo entre a temperatura ambiente e $250\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3. 15); e b) um resíduo formado pelos compostos mais pesados e de difícil volatilização para esta gama de temperaturas.



Figura 3. 15 – Bio-óleos destilados da pirólise do OGU e OAU.

Na Tabela 3. 9 são mostrados os valores do rendimento, da massa volúmica e do conteúdo energético dos bio-óleos destilados.

Tabela 3. 9 – Valores do rendimento, da massa volúmica e do poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos destilados.

Código	Rendimento (%m/m)	Massa volúmica (g.ml ⁻¹)	PCS (MJ.kg ⁻¹)
OGU (CH4, 2, 420, 20)	82,4	0,82	42,5
OGU (CH4, 4, 420, 20)	85,9	0,82	42,7
OGU (CH4, 6, 420, 20)	86,7	0,83	42,6
OAU (CH4, 2, 420, 20)	89,0	0,84	41,2
OAU (CH4, 4, 420, 20)	88,1	0,85	41,7
OAU (CH4, 6, 420, 20)	89,2	0,85	41,4
OGU (CH4, 4, 400, 20)	84,0	0,83	42,2
OGU (CH4, 4, 440, 20)	82,5	0,82	42,4
OAU (CH4, 4, 400, 20)	78,9	0,86	40,8
OAU (CH4, 4, 440, 20)	89,0	0,84	41,3
OGU (CH4, 4, 420, 10)	83,2	0,83	42,4
OGU (CH4, 4, 420, 30)	84,0	0,82	42,6
OAU (CH4, 4, 420, 10)	82,5	0,86	40,7
OAU (CH4, 4, 420, 30)	90,0	0,84	41,8
OGU (<0, 420, 10)	85,3	0,85	41,9
OGU (<0, 420, 20)	83,5	0,84	42,4
OGU (<0, 420, 30)	83,4	0,84	42,3
OGU (BS, <0, 420, 20)	85,3	0,82	44,3
OGU (BS, CH4, 4, 420, 20)	86,7	0,82	44,4
OGU (CS, <0, 420, 20)	85,2	0,80	44,2
OGU (CS, CH4, 4, 420, 20)	86,5	0,82	44,4

Os rendimentos da destilação são genericamente altos indicando que a maior parte dos componentes dos bio-óleos apresentaram pesos moleculares baixos a médios e caráter relativamente apolar, o que lhes confere pontos de ebulição na gama de temperaturas utilizada.

O menor rendimento (78,9 %m/m) e o mais elevado (90,0 %m/m) foram alcançados pelos bio-óleos provenientes dos testes de pirólise à temperatura de 400 °C / 20 min e 420 °C / 30 min sem catalisador respetivamente. A condição de 400 °C sem catalisador não é suficientemente elevada para garantir a totalidade da clivagem dos triglicéridos. Por outro lado, a condição de 420 °C e 30 min, foi suficiente para a decomposição termoquímica dos óleos pois para além de se ter aumentado a energia disponível para a clivagem o maior tempo de contacto evitou limitações de ordem cinética.

Comparando com os bio-óleos respetivos, ocorreu uma redução da massa volúmica e um aumento do conteúdo energético em todos os destilados. A redução de massa volúmica deveu-se à separação dos componentes leves dos pesados que ficaram retidos no balão de destilação.

O maior conteúdo energético dos destilados é devido à evaporação de alguns vestígios de água que pudessem existir no bio-óleo e ao conteúdo energético superior dos compostos mais leves que foram fracionados. Os conteúdos energéticos dos destilados estão compreendidos entre 40,8 MJ/kg⁻¹ e 44,4 MJ/kg⁻¹ ligeiramente abaixo da gasolina (Martins, 2020). Os conteúdos energéticos dos destilados em atmosfera de CH₄ são ligeiramente superiores aos obtidos em vácuo o que pode estar relacionado com uma maior percentagem de produtos alifáticos formados nos ensaios com atmosfera de metano.

A única amostra de destilado [OGU (BS, CH₄, 4, 420, 20)] sujeita à análise elementar apresentou a seguinte composição: 81,5% C, 12,2% H, 0,04% N, 0,0% S e 6,3% O. Apesar de se tratar de um ensaio catalisado, esta amostra ainda apresenta compostos oxigenados na sua composição embora tivesse havido uma redução relativamente ao bio-óleo original.

Os destilados foram caracterizados por GC-MS e os cromatogramas das amostras foram comparados com o de uma mistura de alcanos lineares do C7 ao C30.

Os compostos com menos de 9 carbonos não são detetáveis na análise em solução porque se situam na zona de inibição da integração para eliminação do solvente, no entanto sabe-se que estão presentes pois decorrem do mesmo processo reacional. Embora a destilação tenha sido realizada até à temperatura de 250 °C, alguns componentes com pontos de ebulição superiores são arrastados pelo vapor.

A distribuição do número de carbonos dos componentes dos bio-óleos destilados foi avaliada e foi assumido que os compostos eluídos entre dois hidrocarbonetos lineares adjacentes tinham todos o mesmo número de carbonos. Assim, as suas concentrações individuais relativas foram agrupadas e representadas em função do número de carbonos.

Os espectros da distribuição dos componentes dos bio-óleos destilados pelo número de carbonos visando a avaliação dos efeitos da pressão, da temperatura e do tempo de residência foram determinados. As principais conclusões a retirar destes espectros foram:

- a) presença de uma grande quantidade de compostos com estrutura molecular eluídos entre o C9 e C18. Os destilados derivados do OAU contêm mais compostos pesados que o OGU;
- b) a seletividade dos produtos destilados não foi alterada com a pressão;
- c) quanto mais alta for a temperatura de pirólise maior é a predominância dos compostos leves;
- d) O tempo de residência crescente promove a clivagem.

Os espectros da distribuição dos componentes dos bio-óleos destilados pelo número de carbonos visando a avaliação do efeito da atmosfera foram determinados e são mostrados na Figura 3. 16.

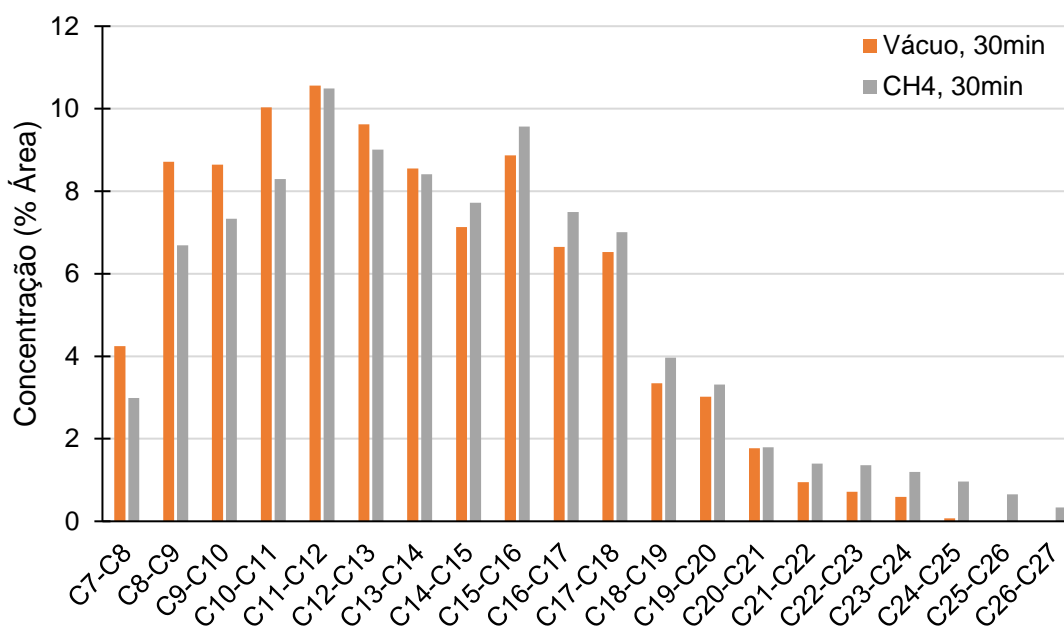


Figura 3. 16 – Distribuição dos componentes pelo número de carbonos visando a avaliação do efeito da atmosfera para 30 min.

A concentração de compostos pesados é maior com CH_4 do que com o vácuo.

As amostras de bio-óleo obtidas com e sem catalisador foram destiladas em duas frações (Fração 1 e Fração 2) apenas para efeito de caracterização cromatográfica.

A distribuição de número de carbonos dos componentes dos bio-óleos destilados foi avaliada para os ensaios de pirólise de OGU realizados com ou sem catalisadores e os resultados relativos aos ensaios com vácuo inicial são apresentados na Figura 3. 17.

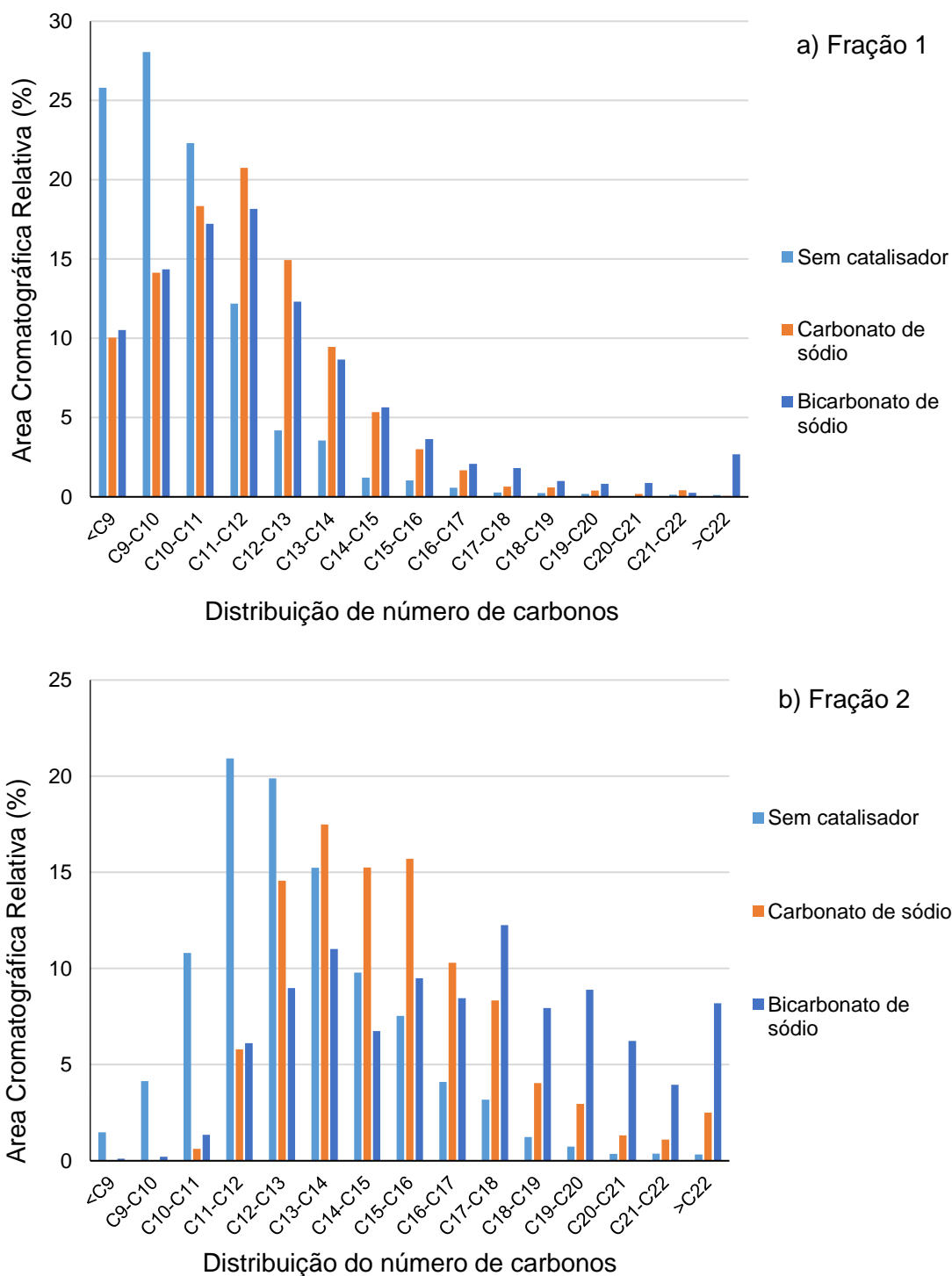


Figura 3. 17 – Distribuição número de carbonos dos componentes dos bio-óleos destilados obtidos por pirólise de OGU, com vácuo inicial, sem adição de catalisador ou com adição de carbonato e bicarbonato de sódio. a) Fração 1 (destilada até 150°C) e b) Fração 2 (destilada entre 150°C e 250 °C).

O efeito dos catalisadores foi o de estabilizar em componentes de maior peso molecular deslocando o perfil quer da Fração 1 como da Fração 2 para números de carbono mais elevados.

As análises dos espectros de massa dos componentes destas frações permitiram também avaliar as percentagens de componentes alifáticos e aromáticos nas duas frações destiladas.

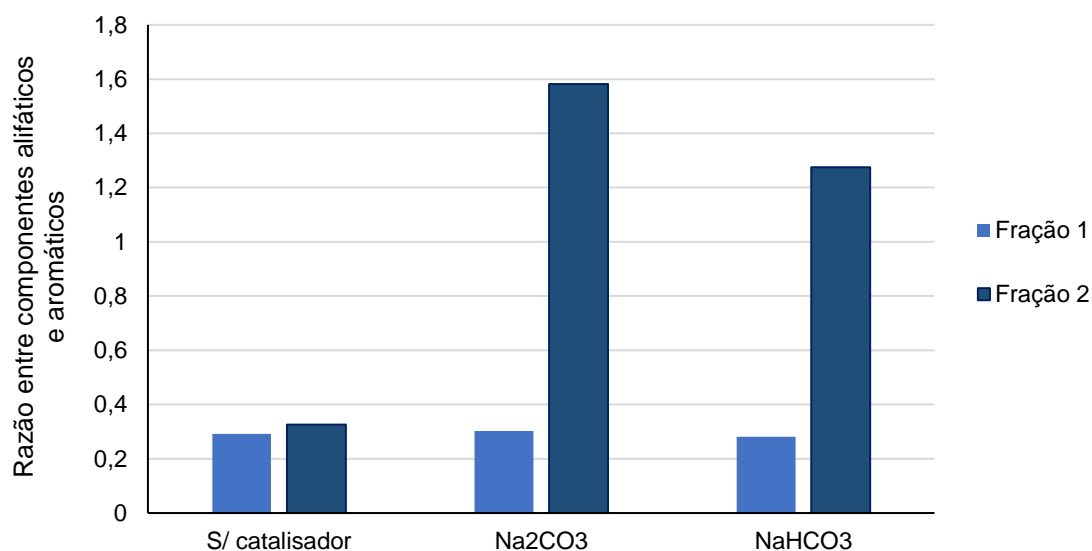


Figura 3. 18 – Razão entre componentes alifáticos e componentes aromáticos das frações destiladas a partir dos bio-óleos obtidos por pirólise de OGU, com vácuo inicial, sem adição de catalisador ou com adição de carbonato e bicarbonato de sódio.

O efeito da utilização do catalisador na redução de componentes aromáticos sobretudo na Fração 2, associado ao efeito de estabilização dos componentes mais pesados também observado, justificam maior presença de componentes alifáticos em relação aos aromáticos obtidos na presença de catalisadores e dos respectivos destilados (Chiaromonti *et al.*, 2017).

3.3.2.6 Características dos produtos sólidos

Para a caracterização físico-química dos produtos sólidos da pirólise foram realizadas a análise elementar, a determinação do conteúdo energético e o XRF de amostras.

Na Tabela 3. 10 são mostrados os valores da composição elementar e do poder calorífico superior (PCS) dos produtos sólidos da pirólise.

Tabela 3. 10 – Valores da composição elementar e do PCS dos produtos sólidos da pirólise.

Código	Composição elementar (%m/m, b.s.)					PCS (MJ.kg ⁻¹)
	C	H	N	S	O ^(b)	
OGU (CH ₄ , 2, 420, 20)	86,7	6,9	0,0	0,0	6,4	37,9
OGU (CH ₄ , 4, 420, 20)	87,2	7,0	0,0	0,0	5,8	38,3
OGU (CH ₄ , 6, 420, 20)	87,7	7,4	0,1	0,0	4,8	39,2
OAU (CH ₄ , 2, 420, 20)	80,1	6,2	1,1	0,0	12,6	33,6
OAU (CH ₄ , 4, 420, 20)	80,8	6,3	0,9	0,0	12,0	34,1
OAU (CH ₄ , 6, 420, 20)	81,8	6,5	0,6	0,0	11,1	34,9
OGU (CH ₄ , 4, 400, 20)	--	--	--	--	--	a)
OGU (CH ₄ , 4, 440, 20)	87,2	7,0	0,0	0,0	5,8	38,3
OAU (CH ₄ , 4, 400, 20)	76,5	6,2	0,9	0,0	16,4	31,8
OAU (CH ₄ , 4, 440, 20)	80,3	6,9	0,5	0,0	12,3	34,8
OGU (CH ₄ , 4, 420, 10)	87,2	7,2	0,0	0,0	5,6	38,6
OGU (CH ₄ , 4, 420, 30)	87,4	7,2	0,0	0,0	5,4	38,7
OAU (CH ₄ , 4, 420, 10)	79,9	6,4	0,8	0,0	12,9	33,9
OAU (CH ₄ , 4, 420, 30)	80,0	6,5	0,4	0,0	13,1	34,0
OGU (<0, 420, 10)	--	--	--	--	--	(a)
OGU (<0, 420, 20)	87,5	7,6	0,0	0,0	4,9	39,4
OGU (<0, 420, 30)	86,8	7,5	0,0	0,0	5,7	38,9
OGU (BS, <0, 420, 20)	74,7	4,1	0,0	0,0	21,2	29,9
OGU (BS, CH ₄ , 4, 420, 20)	67,1	4,0	0,0	0,0	28,9	27,5
OGU (CS, <0, 420, 20)	65,0	5,3	0,0	0,0	29,7	26,6
OGU (CS, CH ₄ , 4, 420, 20)	68,1	3,7	0,0	0,0	28,2	25,4

(a) A análise não foi realizada por insuficiência de amostra.

(b) Não foi feita a correção do teor de cinzas.

Os valores do PCS mostram que todas as amostras de sólidos apresentam um conteúdo energético elevado. O elevado conteúdo energético está em acordo com o elevado teor de carbono dos carvões, que pode também ter o contributo da presença de bio-óleo incorporado na estrutura porosa do carvão

O PCS dos carvões de OGU foram sempre superiores aos de OAU refletindo o seu maior teor de carbono.

O aumento da pressão de metano pareceu melhorar o PCS do carvão o que pode ser justificado pela estabilização de componentes pesados por reação com o metano e diminuição da aromaticidade desses componentes.

Os carvões produzidos em atmosfera de vácuo ou em atmosfera de CH₄ apresentaram valores de PCS comparáveis, mas os carvões obtidos nos ensaios com catalisadores apresentaram valores de PCS substancialmente inferiores na medida em que apresentaram teores de carbono consideravelmente inferiores. Esta diferença resulta da incorporação do catalisador na estrutura dos carvões o que tem como consequência uma diluição do seu teor de carbono e redução do seu poder calorífico por unidade de massa.

O PCS dos carvões obtidos com BS foi superior aos obtidos com CS pois, como já foi referido anteriormente, o bicarbonato de sódio tem uma reatividade superior ao carbonato de sódio na presença de espécies básicas e ácidas pelo que pode ter parcialmente reagido com espécies presentes no meio reacional diminuindo o seu contributo para a fração mineral do carvão.

Procedeu-se à análise da composição mineral dos carvões de pirólise por XRF. Os principais resultados obtidos nesta análise foram os seguintes:

a) independentemente do material de partida, em todas as amostras foram identificados poucos minerais e em baixas concentrações;

b) os valores extremamente altos de elementos não identificados “BAL” indicam que a maioria dos carvões é composta de moléculas orgânicas, mas também de sódio (presentes em testes com catalisadores) que a biblioteca não deteta.

c) os carvões do OGU apresentaram teores de minerais menores que os do OAU, o que é coerente com as diferentes origens destes óleos residuais;

d) os principais elementos identificados foram P, K e Ca;

e) as concentrações residuais de elementos mais pesados não afetam a segurança do uso desses carvões.

O fato de terem sido utilizados carbonatos como catalisadores pode ser uma vantagem, não só devido à sua baixa toxicidade e custo, mas também pela possibilidade de valorização posterior destes carvões como biocombustíveis, bio-adsorventes ou corretores de solos.

3.3.2.7 Avaliação energética

Na Tabela 3. 11 são mostrados os resultados da densificação energética e da energia recuperada pelos produtos.

Tabela 3. 11 – Resultados da densificação energética (DE) e da energia recuperada (ER) pelos produtos.

Código do ensaio	DE			ER (%)			Total
	Gás	Bio-óleo	Carvão	Gás	Bio-óleo	Carvão	
OGU (CH ₄ , 2, 420, 20)	0,52	1,06	0,96	10,7	82,6	0,9	94,2
OGU (CH ₄ , 4, 420, 20)	0,56	1,06	0,97	12,7	80,0	1,4	94,1
OGU (CH ₄ , 6, 420, 20)	0,62	1,06	0,99	11,2	85,5	1,2	97,9
OAU (CH ₄ , 2, 420, 20)	0,53	1,04	0,86	12,8	69,3	1,9	84,0
OAU (CH ₄ , 4, 420, 20)	0,56	1,04	0,87	11,0	72,4	1,9	85,3
OAU (CH ₄ , 6, 420, 20)	0,63	1,04	0,89	13,1	74,3	2,0	89,3
OGU (CH ₄ , 4, 400, 20)	0,54	1,05	--	12,7	79,5	0,0	92,2
OGU (CH ₄ , 4, 440, 20)	0,53	1,05	0,97	14,8	70,1	4,1	89,1
OAU (CH ₄ , 4, 400, 20)	0,58	1,03	0,81	9,1	74,9	1,3	85,3
OAU (CH ₄ , 4, 440, 20)	0,57	1,04	0,88	11,0	70,0	2,3	83,3

Código do ensaio	DE			ER (%)			Total
	Gás	Bio-óleo	Carvão	Gás	Bio-óleo	Carvão	
OGU (CH ₄ , 4, 420, 10)	0,58	1,05	0,97	14,1	78,9	0,5	93,5
OGU (CH ₄ , 4, 420, 30)	0,59	1,07	0,98	13,4	79,7	2,0	95,2
OAU (CH ₄ , 4, 420, 10)	0,56	1,03	0,96	8,5	76,8	1,1	86,5
OAU (CH ₄ , 4, 420, 30)	0,56	1,06	0,87	11,7	68,6	3,2	83,5
OGU (<0, 420, 10)	0,34	1,06	--	4,1	91,5	0,0	95,7
OGU (<0, 420, 20)	0,39	1,07	1,00	6,5	86,2	1,6	94,3
OGU (<0, 420, 30)	0,39	1,08	0,99	7,8	82,5	2,5	92,8
OGU (BS, <0, 420, 20)	0,41	1,12	0,76	10,2	75,1	5,4	90,8
OGU (BS, CH ₄ , 4, 420, 20)	0,46	1,12	0,69	12,6	71,9	5,3	89,7
OGU (CS, <0, 420, 20)	0,39	1,13	0,68	9,6	66,7	10,1	86,4
OGU (CS, CH ₄ , 4, 420, 20)	0,49	1,11	0,64	15,5	58,8	9,4	83,8

Constata-se que a densificação energética dos bio-óleos foi sempre superior à dos carvões o que indica que os componentes de carbono das matérias-primas foram preferencialmente recuperados na fração orgânica; os biocarvões frequentemente contêm os componentes mais oxigenados e concentram também a fração mineral que não contribui para o poder calorífico.

A utilização de catalisadores reduziu a recuperação energética global, mas melhorou a densificação energética dos bio-óleos.

A energia recuperada total variou entre 83,3% e 89,3% para o OAU e entre 83,8% e 95,7% para o OAU. Em termos médios, os valores mais elevados da energia recuperada total foram alcançados pelos ensaios de pirólise em atmosfera de vácuo.

3.4 CONCLUSÕES

Os óleos e as gorduras, sem qualidade para a produção de biodiesel, podem ser convertidos por pirólise em biolíquidos e melhorados para produzirem biocombustíveis.

Os rendimentos de conversão foram elevados e dependeram da natureza da matéria-prima, da temperatura e tempo de residência, da atmosfera utilizada e da utilização de catalisadores.

Os materiais lipídicos mais degradados apresentaram rendimentos inferiores de bio-óleos provavelmente devido à presença de água emulsificada e contaminantes.

A composição dos produtos de pirólise foi influenciada pelas condições operacionais incluindo o uso de catalisadores, na medida em que estes parâmetros afetaram a extensão das reações de clivagem e de desoxigenação das matérias-primas bem como as reações secundárias entre os produtos primários da pirólise.

O aumento da temperatura do processo favoreceu a formação de gases bem como o teor de carbono dos bio-óleos produzidos na medida em que promoveu as reações de desoxigenação.

O aumento do tempo de residência favoreceu a produção de produtos gasosos e produtos sólidos, na medida em que reduziu as limitações cinéticas das reações de clivagem e de condensação.

A utilização de atmosfera a pressão reduzida permite obter resultados comparáveis à utilização de azoto ou metano e diminuir os custos operativos do processo na medida em que não implica o consumo adicional de gases para modificação da atmosfera.

A utilização de uma atmosfera de metano favoreceu a formação de gases, mas também a formação de componentes mais pesados na fração orgânica (bio-óleo); na presença de atmosfera de metano ocorreu uma maior formação de componentes alifáticos relativamente aos aromáticos.

O uso de catalisadores conduziu também a um aumento do rendimento de produtos gasosos e da concentração de CO₂ e hidrogénio nos gases de pirólise, como reflexo de uma maior eficiência de decomposição das matérias-primas. O efeito dos catalisadores na composição dos bio-óleos, foi observado através da redução da massa volúmica, aumento do PCS, e redução das bandas correspondentes a funções oxigenadas nos perfis de FT-IR.

Os valores mais elevados de PCS dos bio-óleos foram obtidos na presença de catalisadores e com recurso a uma atmosfera de metano.

A clivagem catalítica dos materiais lipídicos em atmosfera de metano representa uma rota alternativa para a produção de hidrocarbonetos a partir de lípidos sem recorrer ao hidrogénio uma vez que o metano pode ser obtido por diversos processos que utilizam materiais não fósseis e renováveis.

Embora neste processo de conversão os carvões se apresentem como um subproduto da pirólise apresentaram conteúdos energéticos elevados e um elevado teor de carbono.

A destilação fracionada dos bio-óleos de pirólise permite isolar frações comparáveis aos combustíveis convencionais, utilizáveis como biocombustíveis em motores de combustão interna.

Capítulo 4

Utilização de pirogasolina derivada de lípidos em motores de ignição comandada

RESUMO

O capítulo 4 inclui:

- a) uma revisão bibliográfica que averigua quais os biocombustíveis (usados puros ou em misturas binárias e ternárias) que foram utilizados como complemento ou como alternativa à gasolina nos testes em motores de ignição comandada, destacando-se as consequências da sua aplicação no desempenho e nas emissões de escape;
- b) testes em motor alimentado com misturas binárias e ternárias formuladas a partir de gasolina aditivada com pirogasolina (produzida a partir de óleos vegetais residuais impróprios para a produção de biodiesel) e etanol. A gasolina comercial foi usada como combustível padrão. Os testes foram realizados num motor de ignição comandada de 1,6 litros operado à máxima carga (WOT) entre as 2000 rpm e as 6000 rpm;
- c) como os resultados do desempenho dos testes exploratórios foram animadores, decidiu-se realizar uma segunda série de ensaios onde se investigaram novas composições e se avaliaram as emissões dos gases de escape.

As misturas binárias com pirogasolina não melhoraram nem pioram o desempenho do motor, mas as misturas ternárias (gasolina + pirogasolina + etanol) melhoraram positivamente o desempenho do mesmo apresentando ganhos de binário entre 0,8% e 3,1% em relação à gasolina. Todos os combustíveis apresentaram emissões de CO e de

hidrocarbonetos não queimados inferiores às produzidas pelo motor quando utiliza gasolina. Quanto às emissões de NO_x , os combustíveis oxigenados tiveram comportamentos que se diferenciaram entre si, alguns apresentaram emissões inferiores e os restantes superiores às produzidas pela gasolina

4.1 INTRODUÇÃO

4.1.1 Combustíveis alternativos testados em motores de ignição comandada

Vários combustíveis alternativos produzidos por processos biológicos ou termoquímicos estão a ser propostos para a substituição parcial ou integral da gasolina em motores de ignição comandada (IC). Alguns deles podem ser designados como biocombustíveis pois são obtidos a partir de biomassa, enquanto outros são combustíveis renováveis com baixa pegada de carbono uma vez que são produzidos a partir de resíduos poliméricos. A Tabela 4. 1 mostra alguns desses combustíveis alternativos.

Tabela 4. 1 – Combustíveis alternativos para motores de IC.

Matéria-prima	Processo de conversão	Combustível	Grupos funcionais	Referência
Biomassa	Fermentação ABE ou IBE	Acetona-butanol-etanol (ABE) Isopropanol-butanol-etanol (IBE)	Mistura de álcoois e acetona	(Li <i>et al.</i> , 2016), (Li <i>et al.</i> , 2018)
Biomassa	Fermentação	Biobutanol	Álcool	(Li <i>et al.</i> , 2016)
Subproduto da fermentação alcoólica	Destilação	Óleo de fusel ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)	Álcool	(Calam <i>et al.</i> , 2015)
Pneus	Pirólise	Bio-óleo de pneus (TPO)		(Öztop <i>et al.</i> , 2014)

Matéria-prima	Processo de conversão	Combustível	Grupos funcionais	Referência
Resíduo de plástico: PS, PP, LPE, HDPE	Pirólise	Bio-óleo de plásticos (PPO)	Alcanos	(Kareddula and Puli, 2018)
	Pirólise, destilação	Bio-óleo de plásticos destilado (DPPO)		(Kareddula <i>et al.</i> , 2016)
Resina dura de Yang	Pirólise, destilação	Combustível tipo gasolina (GLF)		(Suiuyay <i>et al.</i> , 2020)

O butanol tem algumas vantagens sobre o etanol: maior conteúdo energético ($33,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$ contra $26,8 \text{ MJ.kg}^{-1}$ do etanol), menos problemas de corrosão devido à menor presença de água e menor pressão de vapor (Li *et al.*, 2018). O butanol possui também peso molecular e propriedades físicas e químicas mais próximas da gasolina do que o etanol.

O biobutanol pode ser produzido a partir de biomassa lenhocelulósica através de processos avançados de fermentação ABE (acetona-butanol-etanol) ou IBE (isopropanol-butanol-etanol) através de bactérias do gênero *clostridium* (Dai *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016). A separação do butanol dos outros componentes das misturas ABE ou IBE é muito cara e, portanto, inviável. Portanto, existe um interesse em estudar essas misturas de ABE ou IBE como potenciais combustíveis para uso direto em motores de ignição comandada (Li *et al.*, 2018). Mais recentemente, a fermentação de açúcares com organismos geneticamente modificados capazes de convertê-los em butanol ou isobutanol foi desenvolvida por empresas como a BUTMAX (Butmax, 2020) ou a GEVO (Gevco, 2020), criando uma disponibilidade desse combustível à escala comercial. Considerando as propriedades do isobutanol e a facilidade de reconversão das unidades produtoras de etanol para a produção de isobutanol, espera-se que este biocombustível se torne uma opção hegemônica para a substituição da gasolina.

O óleo de fusel é a fração menos volátil do processo de destilação do etanol e contém um pouco de etanol residual e de outros álcoois com maior peso molecular como o isoamílico e o isobutílico que são coproduzidos durante o processo de fermentação. As proporções dos álcoois isoamílico, isobutílico e etílico no óleo fusel dependem das

matérias-primas utilizadas como fonte de açúcares fermentáveis e das características do processo de fermentação, nomeadamente dos microrganismos utilizados e das condições operacionais (Küçük and Ceylan, 1998; Calam *et al.*, 2015).

Resíduos poliméricos tais como resíduos do processamento de polímeros ou produtos poliméricos em fim de vida que não podem ser reciclados podem ser convertidos em bio-óleos ricos em hidrocarbonetos por meio da pirólise térmica e catalítica (Ye *et al.*, 2014). Os bio-óleos de pirólise obtidos de vários resíduos plásticos (PS, PP, LPE, HDPE) foram destilados para isolar os seus componentes mais leves e produziram frações líquidas com semelhanças à gasolina, que podem ser usados como gasolina renovável e com baixa pegada de carbono uma vez que são produzidas de resíduos (Dobó *et al.*, 2019).

A resina de Yang é uma mistura de terpenos simples e complexos extraídos, pelo processo tradicional de produção de resina, da árvore com o mesmo nome. A pirólise da resina de Yang reduz a sua viscosidade, decompondo os seus componentes de alto peso molecular para produzir um bio-óleo leve com um teor de carbono e conteúdo energético comparável à gasolina (Suiyay *et al.*, 2020).

O desempenho de combustíveis alternativos propostos para motores de IC e as emissões de escape associadas foram avaliados por diferentes autores usando a) combustíveis puros, b) misturas binárias com gasolina e c) misturas ternárias de dois biocombustíveis e gasolina.

Esta revisão será focada em biocombustíveis avançados e misturas de biocombustíveis testados em motores de IC, mas não incluirá misturas contendo metanol, MTBE e etanol porque foram analisados em trabalhos anteriores (Canakci *et al.*, 2013; Dobó *et al.*, 2019).

A Tabela 4. 2 analisa o comportamento de combustíveis alternativos testados puros em motores IC.

Tabela 4. 2 – Combustíveis alternativos testados na forma pura e comparados à gasolina pura em motores IC operados em condições equivalentes.

Combustíveis testados	Especificações do motor	Efeito no desempenho do motor	Efeito nas emissões de escape	Referência
Óleo de fusel (F)	Hydra, 15 kW, 540 cc, 1 cilindro, injeção.	Declínio geral do binário e do BTE. Aumento do BSFC.	As emissões de CO e UHC aumentaram 21% e 25%, respectivamente. NO _x diminuiu 31%.	(Calam <i>et al.</i> , 2015)
Destilados dos bio-óleos de pirólise dos resíduos de plástico (DPPO)	Honda GC-135, 1 cilindro, carburador	Desempenho do motor comparável e redução do consumo de combustível para todos os DPPO (PS, PP, LPE, HDPE).	Todos os destilados, exceto o destilado do bio-óleo de PS, produziram mais CO. Todos os destilados, exceto o destilado do bio-óleo de PP produziram mais NO _x .	(Dobó <i>et al.</i> , 2019)
Destilados dos bio-óleos de pirólise da resina dura de Yang (GLF)	3,0 kW, 118 cc, 1 cilindro, carburador	O GLF apresentou melhores resultados que a gasolina para o binário, BTE e BSFC.	O GLF apresentou menores emissões de CO e UHC e maiores de NO _x .	(Suiuy <i>et al.</i> , 2020)

Os destilados dos bio-óleos de pirólise dos resíduos de plástico (DPPO) têm a particularidade de serem produzidos a partir de resíduos fósseis, por isso, a valorização energética desses resíduos para a produção de combustíveis é uma solução mais sustentável do que a deposição em aterro ou a incineração.

Outros combustíveis alternativos, para motores de ignição comandada, foram testados na forma de misturas binárias com gasolina (Tabela 4. 3).

Tabela 4. 3 – Combustíveis alternativos testados na forma de misturas binárias com gasolina e comparados à gasolina pura em motores IC operados em condições equivalentes.

Misturas binárias testadas	Especificações do motor	Efeito do desempenho do motor	Efeito nas emissões de escape	Referência
Gasolina + Isopropanol (iP).	HH368Q, 26 kW, 796 cc, 3L		o iP aumentou as emissões de NO _x ; a recirculação dos gases de escape (EGR) reduziu esse efeito.	(Gong <i>et al.</i> , 2014)
Gasolina + Isopropanol (iP). <i>Misturas iP10 a iP30.</i>	Murati, 45 kW, 993 cc, 4L, injeção MPFI	O iP aumentou a pressão no cilindro, a taxa de liberação de calor e o BTE.	O iP aumentou as emissões de NO _x e diminuiu as emissões de CO e UHC.	(Sivasubramanian <i>et al.</i> , 2017)
Gasolina + propanol (P). <i>Misturas P5 a P20.</i>	61,8 kW, 1341 cc, 4L	O P15 destacou-se entre as misturas testadas: binário +3,6% e BSFC - 2,8%.	As misturas de propanol reduziram as emissões de CO e UHC em 10,9% e 14,2% respectivamente e aumentaram as emissões de NO _x .	(Mourad and Mahmoud, 2018)
Gasolina + IBE (isopropanol, n-butanol, etanol) e água (W). <i>Mistura IBE9W1.</i>	26 kW, 1 cilindro, 575 cc	A mistura IBE9W1 apresentava um BTE superior à gasolina pura.	A mistura IBE9W1 apresentou emissões menores de CO, NO _x e BTX (benzeno, tolueno e xileno), mas emissões maiores de UHC.	(Li <i>et al.</i> , 2018)

Misturas binárias testadas	Especificações do motor	Efeito do desempenho do motor	Efeito nas emissões de escape	Referência
Gasolina + acetona (A).	Gunt 1,5 kW, 148 cc, 1 cilindro	A mistura A10 melhorou os ganhos de potência (5,2%), binário (2,1%) e eficiência volumétrica (3,2%) relativamente a 100% de gasolina.	A mistura A10 reduziu as emissões de CO em 43% e a UHC em 33% relativamente a 100% de gasolina.	(Elfasakhany, 2016)
Gasolina + ABE (acetona, butanol, etanol). Misturas ABE30 (6:3:1) e ABE30 (3:6:1).	26 kW, 1 cilindro, 575 cc		A mistura ABE30 (6:3:1) reduziu as emissões de UHC, CO, benzeno e 1,3-butadieno. A mistura ABE30 (3:6:1) reduziu as emissões de xilenos.	(Li <i>et al.</i> , 2019)
Gasolina + ABE (acetona, butanol, etanol) e água (W). Mistura ABE29W1.	26 kW, 1 cilindro, 575 cc	A mistura ABE29W1 aumentou o binário do motor (3,1-8,2%) em comparação com a gasolina.	A mistura ABE29W1 reduziu as emissões de CO (9,8-35,1%), UHC (27,4-78,2%) e NO _x (4,1-39,4%) relativamente à gasolina.	(Li <i>et al.</i> , 2016)
Gasolina + isobutanol (iB). Misturas iB5 a iB15.	Mitsubishi, 86 kW, 1834 cc, 4L, injeção multiponto, meia carga.	As misturas de isobutanol apresentaram menor pressão no cilindro e menor taxa de liberação de calor que a gasolina.	As misturas com isobutanol reduziram as emissões de CO, UHC e NO _x em 7,1%, 13,7% e 19,8%,	(Yusri <i>et al.</i> , 2016)

Misturas binárias testadas	Especificações do motor	Efeito do desempenho do motor	Efeito nas emissões de escape	Referência
			respetivamente relativamente a 100% de gasolina.	
Gasolina + iso-butanol (iB). <i>Misturas iB3 a iB10.</i>	147 cc, 1 cilindro, 2 válvulas, carburador	Todas as misturas com isobutanol tiveram uma redução no binário do motor para todas as velocidades.	As misturas de isobutanol apresentaram emissões menores de CO e UHC que a gasolina para velocidades abaixo de 2900 rpm.	(Elfasakhany, 2015)
Gasolina + n-butanol (B). <i>Misturas B10 a B30.</i>	Murati, 45 kW, 993 cc, 4L, injeção MPFI.	As misturas de butanol aumentam a pressão máxima no cilindro proporcionalmente ao seu conteúdo na mistura de combustíveis.	As misturas de butanol apresentaram emissões menores de CO e UHC, mas maiores de NO _x que a gasolina.	(Dhamodaran <i>et al.</i> , 2017)
Gasolina + n-butanol (B). <i>Misturas B20 e B40.</i>	110,3 kW, 1368 cc, 4L, 16 válvulas, injeção, turbo.	As misturas de butanol diminuíram o binário e o BTE e aumentaram o BSFC.	As misturas de butanol apresentaram emissões ligeiramente mais baixas para os UHC e NO _x .	(Galloni <i>et al.</i> , 2016), (Galloni, Fontana and Scala, 2018)
Gasolina + óleo de fusel (F). <i>Misturas F10 a F30.</i>	Hydra, 15 kW, 540 cc, 1 cilindro, injeção.	A mistura F30 teve o maior aumento de binário (+3,4%) e BSFC (+7,7%).	As misturas de óleo fusel apresentaram emissões menores de NO _x e maiores de UHC e CO.	(Içingur and Calam, 2012)
Gasolina + óleo de fusel (F).	Hydra, 15 kW, 540 cc, 1	A mistura F50 apresentou menor	As emissões de CO e UHC aumentaram	(Calam <i>et al.</i> , 2015)

Misturas binárias testadas	Especificações do motor	Efeito do desempenho do motor	Efeito nas emissões de escape	Referência
<i>Mistura F50.</i> <i>Óleo de fusel sem desidratação.</i>	cilindro, injeção.	binário e BTE e maior BSFC que a gasolina.	e o NO _x diminuiu em relação à gasolina.	
Gasolina + bio-óleo de pirólise de pneus (TPO). <i>Misturas TPO10 a TPO100.</i>	55 kW, 4L, injeção multiponto.	As misturas de TPO até 60% não prejudicaram o desempenho do motor.	As misturas de TPO até 60% não aumentaram as emissões de CO, UHC e NO _x . A dessulfuração do TPO é recomendada.	(Öztop <i>et al.</i> , 2014)
Gasolina + bio-óleo de pirólise de plásticos (PPO). <i>Mistura PPO15.</i>	Murati 800 cc, 3L, carburador	A mistura com PPO15 diminuiu o BSFC e o BTE em 4,1% e 9,4% respectivamente.	A mistura com PPO15 diminuiu as emissões de CO em 9,7% e aumentou as de UHC e NO _x em 52,6% e 24,2% respectivamente.	(Kareddula and Puli, 2018)
Gasolina + destilado de bio-óleo de pirólise de plásticos (DPPO). <i>Misturas DPPO10 a DPPO50.</i>	Honda GC-135, 1 cilindro, carburador	A mistura DPPO50 aumentou o BTE do motor em 19% e o BSFC diminuiu em 26,8%.	As misturas com DPPO aumentaram as emissões de CO e NO _x em 70% e 60% respectivamente e as de UHC diminuíram 43,6% em relação à gasolina.	(Kareddula <i>et al.</i> , 2016)

Os resultados apresentados nas Tabela 4. 2 e Tabela 4. 3 indicam que os álcoois continuam a ser os biocombustíveis mais testados para substituição da gasolina em testes de motores de ignição comandada. Existe um interesse crescente no uso de álcoois C3

ou C4, como propanol, isopropanol, butanol ou isobutanol, devido ao maior conteúdo energético, menor higroscopicidade e propriedades semelhantes à gasolina (Gong et al., 2014; Elfasakhany, 2015; Galloni et al., 2016; Yusri et al., 2016; Dhamodaran et al., 2017; Sivasubramanian et al., 2017; Galloni, Fontana and Scala, 2018; Mourad and Mahmoud, 2018). Como a produção de álcoois a partir de fontes renováveis vem conhecendo um maior grau de maturidade tecnológica, a escolha de álcoois C3 ou C4 para motores IC requer validação para definir taxas máximas de incorporação, necessidades de adaptações dos motores, emissões associadas, entre outros, resultados que apoiam a transição para o seu uso à escala comercial. O uso de misturas de álcoois com gasolina geralmente resulta numa diminuição das emissões de CO e UHC devido ao rácio oxigénio-combustível mais alto que favorece a oxidação completa dos componentes do combustível, mas também causa um aumento nas emissões de NO_x. Os álcoois também produzem maior volume de produtos de combustão do que a gasolina (denominado o "bónus do álcool") levando a um maior trabalho de expansão resultando numa eficiência global do motor mais elevada (Martins, 2020).

Os desempenhos e as emissões de motores IC alimentados com misturas de álcoois C3 ou C4 e gasolina foram comparáveis aos da gasolina ou até apresentaram pequenas melhorias o que sugere que essas misturas são adequadas para uso em motores IC não modificados (Gong *et al.*, 2014; Elfasakhany, 2015; Mourad and Mahmoud, 2018). No entanto, algumas diferenças nos resultados obtidos por diferentes autores que testaram misturas de gasolina com butanol ou isobutanol sugerem que novos testes devem ser feitos para definir claramente os efeitos desses biocombustíveis no comportamento do motor e nas emissões de escape (Yusri *et al.*, 2016; Dhamodaran *et al.*, 2017).

Os produtos ABE e IBE, intermediários da fermentação, que incorporam algum conteúdo de água mostraram um bom potencial para serem utilizados como combustíveis alternativos, devido ao seu bom desempenho e baixas emissões (Li *et al.*, 2016). Portanto, a desidratação para eliminar a água ou outras etapas de destilação para isolar o butanol das misturas ABE e IBE são desnecessárias. As misturas de gasolina com ABE também reduziram as emissões não regulamentadas dos motores.

A presença de água no óleo do fusel afetou negativamente o desempenho e as emissões do motor. Para evitar esses efeitos negativos, o óleo de fusel deve ser desidratado

e a ignição deve ser otimizada para as características do combustível (Calam *et al.*, 2015).

O bio-óleo de pirólise de plásticos (PPO), como outros bio-óleos de pirólise, contém compostos pesados que são mais difíceis de evaporar e queimar, originando uma combustão ineficiente. A destilação de PPO permite separar essa fração orgânica mais pesada e os resíduos sólidos da fração orgânica leve com muito melhores propriedades de combustível (Kareddula *et al.*, 2016). A única desvantagem do DPPO é o incremento das emissões de NO_x, conforme é observado para todos os combustíveis oxigenados.

Como a substituição da gasolina por uma mistura binária pode melhorar positivamente alguns aspectos do desempenho do motor e das emissões de escape, mas afetar negativamente outros, o uso de misturas ternárias de gasolina e de dois biocombustíveis diferentes foi testado por diferentes autores, com o objetivo de alcançar as condições ideais de combustão combinando combustíveis com diferentes composições químicas e propriedades de combustível (Tabela 4. 4).

Tabela 4. 4 – Combustíveis alternativos incorporados em misturas ternárias com gasolina em motores de IC.

Misturas ternárias testadas	Especificações do motor	Efeitos no desempenho do motor	Efeitos nos gases de escape	Referência
Gasolina + Metanol (M) + óleo de fusel (F) sem água. <i>Misturas M15F1, M15F3.</i>	Renault, 1300 cc, 4L	As curvas características (binário, BSFC, BTE) produzidas pelas misturas M15F1 e M15F3 foram comparáveis às da gasolina.	As emissões de CO, UHC e NO _x das misturas M15F1 e M15F3 foram idênticas às da gasolina.	(Karaosmanoğlu, Işığigür and Aksoy, 1997)
Gasolina (G) + Etanol (E) + Metanol (M). <i>Mistura GEM.</i>	Veículo FFV	O GEM tem o mesmo rácio ar/combustível estequiométrico que o E85 (9,7:1) e pode ser usado como uma		(Turner <i>et al.</i> , 2012)

Misturas ternárias testadas	Especificações do motor	Efeitos no desempenho do motor	Efeitos nos gases de escape	Referência
		alternativa ao E85 que possui limitações no arranque a frio.		
Gasolina + bio-óleo de pirólise de plásticos (PPO) + etanol (E). <i>Mistura PPO15E5.</i>	Murati 800 cc, 3L, carburador	A mistura PPO15E5 causou um aumento de 7,2% no BSFC e uma redução de 0,4% no BTE em relação à gasolina.	A mistura PPO15E5 apresentou emissões menores de CO e NO _x de 24,1% e 0,4%, respectivamente e maiores de UHC de 28,5% em relação à gasolina.	(Kareddula and Puli, 2018)

A adição do óleo de fusel desidratado à mistura gasolina-metanol permitiu explorar a função co-solvente do óleo de fusel cujas propriedades físico-químicas são intermédias entre a gasolina e o metanol.

Em alguns mercados, está disponível uma mistura de três combustíveis: gasolina, etanol e metanol (GEM); o etanol é o co-solvente da mistura do metanol com a gasolina. O GEM tem o mesmo rácio ar/combustível estequiométrico (AFR = 9,7:1) que o E85, mas tem algumas vantagens nomeadamente a facilidade no arranque a frio (Turner *et al.*, 2012). A alta volatilidade e baixa viscosidade do metanol pode ter vantagens em relação ao comportamento da mistura de combustíveis no motor, mas este álcool também apresenta diferenças significativas em relação à gasolina, ou seja, alta polaridade e higroscopicidade, que pode levar à mistura incompleta das misturas binárias de combustíveis. Álcoois superiores podem ser adicionados como agentes estabilizadores para melhorar a homogeneidade do combustível e o etanol ou o propanol são os melhores candidatos, uma vez que o butanol ou outros álcoois com maior peso molecular são muito diferentes do metanol para desempenhar eficientemente o papel de co-solvente (Ekbon *et al.*, 2003; Awad *et al.*, 2018).

Com a adição de etanol à mistura de gasolina + bio-óleo da pirólise de plásticos (PPO), o desempenho do motor foi melhorado e as emissões de NO_x foram marginalmente

controladas. A gasolina e o PPO são perfeitamente miscíveis, mas a maior massa volúmica e viscosidade do PPO teve impacto negativo no desempenho do motor. A adição do etanol não só atenuou as propriedades citadas como aumentou a disponibilidade local de oxigénio melhorando a eficiência de combustão (Kareddula and Puli, 2018).

Pelo que acabamos de ver, a incorporação de um terceiro componente com características diferentes pode atenuar as características indesejadas de uma determinada mistura binária de combustíveis.

Bio-óleos ou destilados de bio-óleos derivados de materiais originários de petróleo (plásticos e pneus) foram usados por estes estudos (Öztop *et al.*, 2014; Kareddula *et al.*, 2016; Kareddula and Puli, 2018).

Poucos estudos avaliam o uso de destilados de bio-óleos misturados à gasolina em motores. Testes relatados com misturas ternárias de gasolina com destilados de bio-óleo e etanol em pequenas percentagens são ainda em número muito menor. Não identificamos nenhum trabalho cuja análise se tenha apoiado no uso de destilados leves de bio-óleos lipídicos em motores.

O objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade da adição de pequenas quantidades de pirogasolina (um biocombustível derivado de lípidos produzido por pirólise e destilação), como aditivo para gasolina. Para alcançar este objetivo, diferentes misturas binárias e ternárias de gasolina, pirogasolina e etanol foram usadas como combustíveis num motor IC e o impacto da composição do combustível no desempenho do motor (binário, consumo de energia e rendimento) e nas emissões poluentes de gases de escape (CO, UHC, NO_x) foi avaliado.

O trabalho experimental subdivide-se em duas partes. Os resultados do primeiro conjunto de testes exploratórios foram francamente positivos. Mais tarde, decidimos investigar um pouco mais este tema lançando um novo conjunto de ensaios com incorporação mais reduzida de pirogasolina e de etanol e onde foram incluídas as emissões de gases de escape.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Destilados dos bio-óleos de pirólise

Os líquidos de pirólise derivados de óleos impróprios para o processo de transesterificação (óleo alimentar usado, óleo avícola de elevada acidez, óleo de palma, azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona) obtidos a temperaturas de 400 °C a 440 °C e tempos de permanência de 10 min a 30 min em ensaios anteriores, foram reunidos num recipiente e decantados para separar a fase aquosa da orgânica (bio-óleo). A destilação do bio-óleo, entre a temperatura ambiente e 195 °C, permitiu recuperar a primeira fração (pirogasolina) que foi usada nos testes em motor (Figura 4. 1).

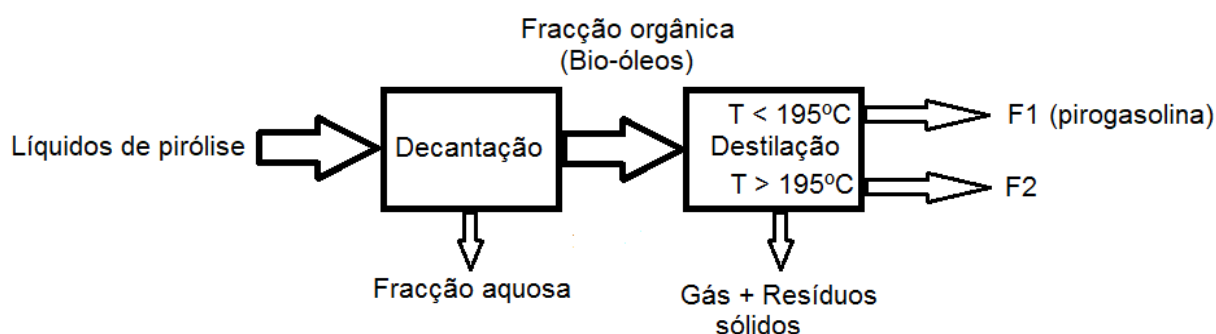


Figura 4. 1 – Processos a que foram submetidos os produtos líquidos de pirólise.

4.2.2 Combustíveis usados nos testes em motor

Misturas binárias e ternárias de gasolina, pirogasolina e etanol foram preparadas de acordo com as proporções indicadas na Tabela 4. 5. A gasolina pura também foi usada como combustível de referência. A gasolina (RON 95) e o etanol (96 %v/v) foram adquiridos no mercado.

Tabela 4. 5 – Combustíveis utilizadas nos ensaios do motor.

Código do combustível	Composição (%m/m)		
	Gasolina (G)	Pirogasolina (PG)	Etanol (E)
G100	100		

Código do combustível	Composição (%m/m)		
	Gasolina (G)	Pirogasolina (PG)	Etanol (E)
G97+PG3	97	3	
G97+PG1.5+E1.5	97	1,5	1,5
G95+PG5	95	5	
G95+E5	95		5
G95+PG2.5+E2.5	95	2,5	2,5
G90+PG10	90	10	
G90+E10	90		10
G90+PG5+E5	90	5	5

4.2.3 Caracterização dos combustíveis

Os combustíveis utilizados nos testes do motor foram caracterizados quanto à massa volúmica, composição elementar, poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC-MS), análise por espectroscopia no infravermelho e Transformada de Fourier (FT-IR), pH e razão ar/combustível (AFR) estequiométrico.

A massa volúmica foi determinada gravimetricamente. A composição elementar (C, H, N e S) foi determinada usando um analisador modelo Thermo Finnigan Flash EA 112 CHNS e a concentração de oxigénio foi avaliada por diferença. Para determinar o PCS foi usado um calorímetro modelo C200, uma estação de pressurização com oxigénio da atmosfera de reação modelo C248 e cápsulas de gel modelo C9 tudo da marca IKA. Os valores do PCS dos combustíveis foram obtidos indiretamente usando a equação 4.1:

$$m_{total} * PCS_{total} = m_{gel} * PCS_{gel} + m_{comb} * PCS_{comb} \quad (4.1)$$

onde $PCS_{gel} = 18847 \text{ J.g}^{-1}$.

O poder calorífico inferior (PCI) foi estimado usando-se a equação 4.2 (ASTM D249, 2002):

$$PCI(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) = PCS - 0,2122 \times H(\%) \quad (4.2)$$

O perfil dos componentes da pirogasolina foi determinado por GC-MS (Focus GC, PolarisQ MS, Thermo) e comparado com uma mistura padrão de hidrocarbonetos saturados (C7 a C40 Alkanes Standard Mix Ref. 49452-U, Supelco). A distribuição do número de carbono da pirogasolina foi avaliada por uma adaptação da norma D2887-16 que visa a determinação da distribuição dos intervalos de ebulição das frações do petróleo por cromatografia (ASTM D2887-16, 2016). De forma resumida, a pirogasolina e a mistura padrão de hidrocarbonetos foram injetados nas mesmas condições e as áreas cromatográficas relativas dos compostos eluídos com tempos de retenção compreendidos entre dois alcanos adjacentes foram somadas e representadas em função do número de carbono desses alcanos.

A análise do combustível por FT-IR (Nicolet iS10, espectrofotômetro Thermo Scientific) permitiu a identificação dos principais grupos funcionais por comparação com os relatórios da literatura (OChemOnline, 2016). Para identificação dos principais grupos funcionais foi utilizado o programa OMNIC propriedade do equipamento.

O valor do pH da pirogasolina e do bio-óleo foi medido usando tiras universais indicadoras de pH (Ref. 110962 Supelco).

4.2.4 Configuração experimental

Os testes foram efetuados num motor de ignição comandada 1,6l, L4, 16 válvulas de injeção MPI (Figura 4. 2), que manteve a maior parte das características originais excetuando o coletor de admissão e as sedes das válvulas (que foram levemente aumentados em diâmetro) e por opção foi testado sem conversor catalítico. As especificações técnicas do motor estão sintetizadas na Tabela 4. 6.

Tabela 4. 6 – Especificações técnicas do motor a gasolina 1,6l 16v (Owners Club 206cc, 2019; Motor Car, 2020).

Designação	PSA TU5 JP4
Cilindrada (cm ³)	1587
Diâmetro (mm) x Curso (mm)	78,5 x 82,0
Número de válvulas	16
Taxa de Compressão	10,8:1
Sistema de injeção	Multiponto
Tipo de admissão	Aspirado
Potência máxima (kW)	87 às 6600 rpm
Binário máximo (N.m)	145 às 5200 rpm

A bancada de ensaios dispunha de um freio dinamométrico (*Eddy current dynamometer*) (Telma CC-125) com controlo eletrónico de velocidade ao qual foi acoplado este motor (Figura 4. 3).



Figura 4. 2 – Motor TU5 JP4

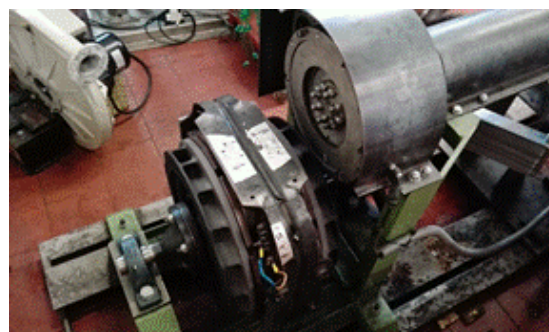


Figura 4. 3 – Dinamómetro Telma CC-125

O motor é controlado por uma unidade de controlo eletrónico 100% programável da ECU MASTER que permitiu mapear a injeção e a ignição. Uma balança com resolução de 0,1 g (FKB da KERN) foi usada para monitorar o caudal mássico de combustível.

Com a ajuda do sensor de oxigénio (sonda lambda - λ) foram realizados ajustes no mapa de injeção até serem alcançadas as relações ar/combustível estequiométricas (λ

= 1), para cada combustível, em todos os pontos do mapa. Foram também realizados ajustes no mapa de ignição (Figura 4. 4), tendo-se avançado a ignição até ser alcançado o ponto de máximo binário efetivo MBT (*Maximum Brake Torque*) sem *knock*.

Os combustíveis foram testados a diferentes velocidades entre as 2000 rpm e as 6000 rpm em incrementos de 500 rpm. Embora alguns testes de motor tenham sido realizados com cargas parciais (~ 50%), a quantidade de pirogasolina disponível obrigou-nos a tomar opções. A maioria dos testes foi realizada à carga máxima (100% aceleração ou WOT – *Wide Open Throttle*). Os dados do desempenho do motor e dos poluentes nos gases de escape foram registados. Os registos ocorreram após a estabilização do motor (~ 20 s) e cada registo durou 30 s.

Para caracterizar as emissões dos gases de escape foi usado um analisador de gases modelo AVL DIGAS 4000 Light (Figura 4. 5). Este equipamento possui 5 sensores eletroquímicos para medição dos compostos CO, CO₂, O₂, UHC e NO_x e o valor de λ é calculado. Os condensados foram drenados.

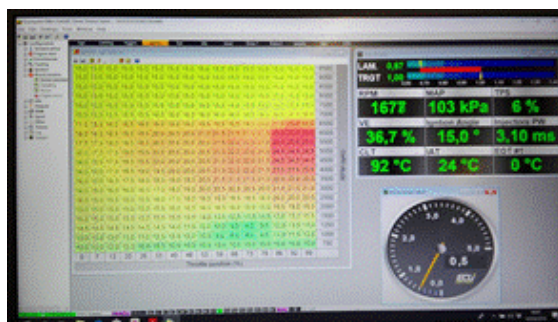


Figura 4. 4 – Mapa da ignição



Figura 4. 5 – Analisador de gases AVL DIGAS 4000 Light

4.2.5 Parâmetros de desempenho

Alguns parâmetros foram medidos para caracterizar o funcionamento do motor. A potência efetiva (\dot{W}_e) é definida em função do regime de rotação (N) e do binário gerado pelo motor (T) (Heywood, 1998; Martins, 2020):

$$\dot{W}_e = 2. \pi. N. T \quad (4.3)$$

Quando são usados diferentes combustíveis, é importante calcular as quantidades de energias que são fornecidas ao motor. O combustível queima dentro do motor e converte a sua energia química em calor e parte desse calor é convertido em trabalho mecânico. O resto são consideradas perdas internas, água de arrefecimento, arrefecimento do óleo, perdas externas (convecção e radiação) e gases de exaustão. As perdas mecânicas estão incluídas na água de arrefecimento, óleo de arrefecimento e perdas externas.

O calor fornecido ao motor é apenas na forma de poder calorífico do combustível (misturas de combustíveis), (\dot{Q}_f) em kW (Arpa, Yumrutas and Alma, 2010; Ferreira *et al.*, 2013; Martins, 2013):

$$\dot{Q}_f = \dot{m}_f \times PCI_f \quad (4.4)$$

onde \dot{m}_f é o caudal mássico de combustível fornecido ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) e PCI_f é o poder calorífico inferior do combustível ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).

O rendimento efetivo (η_e) é dado pela relação entre a potência efetiva e a taxa a que a energia é fornecida ao motor (\dot{Q}_f) (Heywood, 1998; Martins, 2020):

$$\eta_e = \frac{W_e}{\dot{m}_f \cdot PCI_f} \quad (4.5)$$

A eficiência volumétrica (ε_v) é dada pela razão entre o caudal mássico de ar admitido no cilindro e o caudal mássico que teoricamente seria admitido a essa velocidade de rotação do motor à pressão do coletor de admissão. Na equação (4.6) o caudal mássico de ar que entra no motor é calculado a partir do caudal mássico de combustível e a razão ar-combustível (AFR) (Pulkrabek, 1997):

$$\varepsilon_v = \frac{n \cdot \dot{m}_f \cdot AFR}{\rho_{ar} \cdot V_d \cdot N} \quad (4.6)$$

onde n é o número de revoluções por ciclo motor, V_d o volume varrido e ρ_{ar} a massa volúmica do ar.

O excesso de ar (λ_{tot}) para o combustível é dado (Ferreira *et al.*, 2013; Martins, 2013; Liu *et al.*, 2019):

$$\lambda_{tot} = \frac{AFR_f^{st} \times \dot{m}_f}{\dot{m}_{ar}} \quad (4.7)$$

onde \dot{m}_f é o caudal mássico de combustível medido ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$), AFR_f^{st} é a razão estequiométrica ar-combustível (em massa) para a mistura de combustível e \dot{m}_{ar} é o caudal mássico de ar ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$).

O consumo específico de combustível ao freio (*BSFC*) é a razão da massa de combustível consumido pelo motor pela quantidade de trabalho mecânico produzido e pode ser expresso da seguinte forma (Ferreira *et al.*, 2013; Martins, 2013):

$$BSFC \text{ (g.kWh}^{-1}\text{)} = \dot{m}_f \text{ (g.h}^{-1}\text{)} / \dot{W}_b \text{ (kW)} \quad (4.8)$$

$$\dot{m}_f \text{ (g.h}^{-1}\text{)} = \dot{m}_f \text{ (g.s}^{-1}\text{)} \times 3600$$

No entanto, como os diferentes testes são realizados com diferentes combustíveis que possuem diferentes poderes caloríficos, o conceito de *BSFC* não pode ser usado para comparar diferentes testes e condições. Em vez disso, usaremos o conceito de eficiência energética.

A eficiência térmica efetiva da mistura de combustível ($\eta_{e,f}$) pode ser expressa como:

$$\eta_{e,f} = \frac{\dot{W}_b}{\dot{m}_f \times PCI_f} \quad (4.9)$$

onde \dot{m}_f é a massa da mistura de combustível e PCI_f é o poder calorífico inferior da mistura de combustível.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros testes foram realizados com gasolina com 5% de bio-óleo não destilado. Esses testes não correram bem, deram origem a uma purga de líquido pela junta da cabeça e a um cheiro intenso no laboratório. Além disso, houve uma diminuição significativa de binário do motor. A interrupção imediata do teste evitou problemas graves no motor. A desmontagem e limpeza do motor permitiram identificar o problema – o motor não conseguia queimar os compostos mais pesados do bio-óleo. Estes testes preliminares eliminaram em definitivo o uso de bio-óleos não destilados em motores IC. Todos

os testes subsequentes foram realizados com os destilados leves do bio-óleo de pirólise (pirogasolina). Kareddula *et al.* (2018) haviam concluído que o uso de bio-óleo de pirólise de plásticos não destilado misturado com gasolina piorava a eficiência térmica ao freio, enquanto as emissões de NO_x eram substancialmente aumentadas. A adição de etanol à mistura reportada ajudou a melhorar o desempenho e as emissões de CO e NO_x eram significativamente controladas (Kareddula and Puli, 2018).

4.3.1 Fracionamento do bio-óleo de pirólise

O bio-óleo de pirólise tinha uma massa volúmica de 0,857 g.ml⁻¹, um PCS de 41,3 MJ.kg⁻¹ e um valor de pH de 2,1 refletindo a presença de espécies orgânicas próticas, como ácidos carboxílicos. Este bio-óleo foi fracionado por destilação para separar uma fração mais leve F1, coletada entre a temperatura ambiente e 195 °C (rendimento = 28,6 %m/m; massa volúmica = 0,846 g.ml⁻¹ e PCS de 42,2 MJ.kg⁻¹) e uma fração mais pesada F2, coletada entre 195 °C e 250 °C (rendimento = 47 %m/m; massa volúmica = 0,864 g.ml⁻¹). Somente a fração F1, coletada na faixa de destilação da gasolina, foi utilizada neste trabalho para os testes em motor.

4.3.2 Características da pirogasolina

A pirogasolina foi caracterizada por GC-MS e FT-IR a fim de compreender melhor a sua composição ao nível molecular. A Figura 4. 6 mostra o perfil cromatográfico duma amostra de pirogasolina usada nos testes do motor.

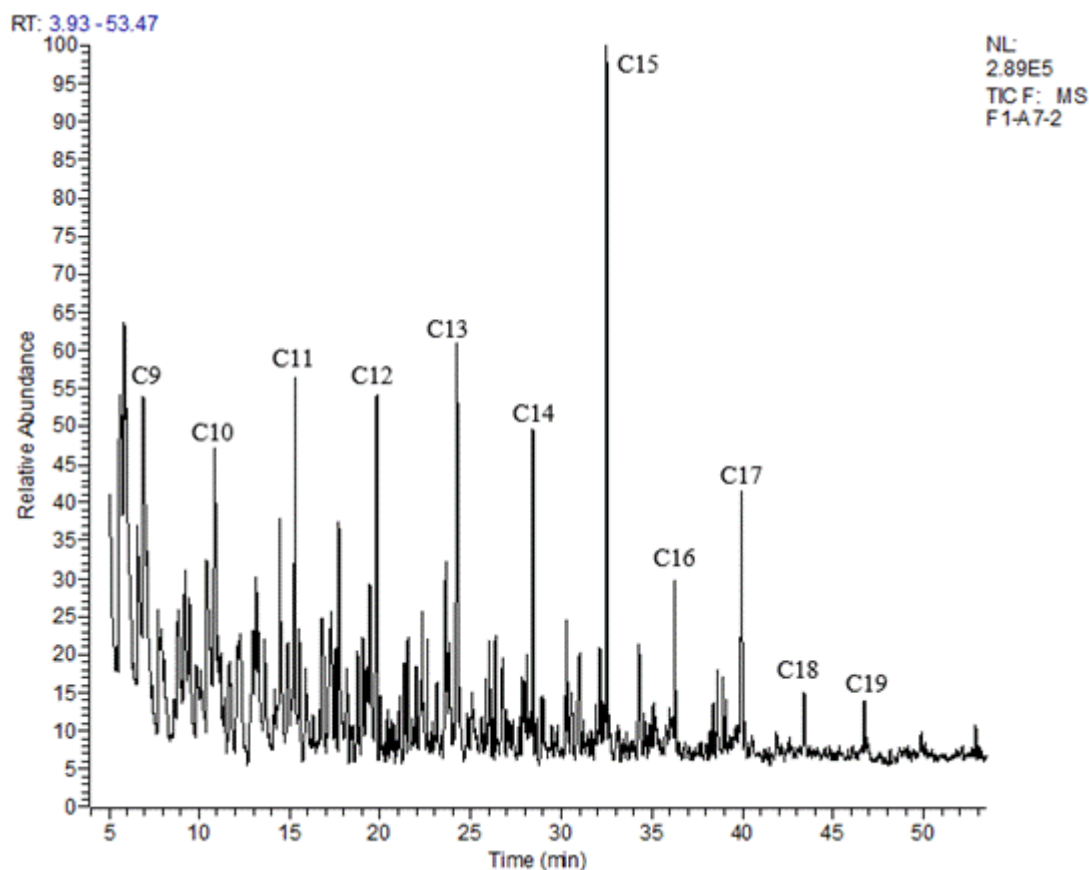


Figura 4. 6 – Perfil cromatográfico da fração F1 (pirogasolina) obtida por destilação do bio-óleo de pirólise de lípidos com indicação dos principais componentes alcanos.

O perfil cromatográfico da pirogasolina mostra a presença de numerosos componentes orgânicos com números de carbono de 9 a 17, produzidos por desoxigenação e clivagem térmica dos componentes lipídicos. A análise dos espectros de massa correspondentes mostrou que a pirogasolina contém compostos alifáticos como alcenos, cicloalcanos e cicloalcenos e componentes aromáticos, como alquilbenzenos e hidrocarbonetos policíclicos. Muitos desses componentes foram obtidos pela reorganização da estrutura dos produtos primários de pirólise (Ben Hassen-Trabelsi et al., 2014).

Considerando as áreas cromatográficas relativas, foi possível estimar que a pirogasolina era composta por 52% de componentes aromáticos e 48% de componentes alifáticos, que é uma composição típica de um destilado do bio-óleo de pirólise (Ben Hassen-Trabelsi et al., 2014).

Adicionando as áreas cromatográficas relativas dos componentes detetados entre cada alceno adjacente, é possível fazer uma avaliação qualitativa da distribuição pelo número de carbono da pirogasolina (Figura 4. 7).

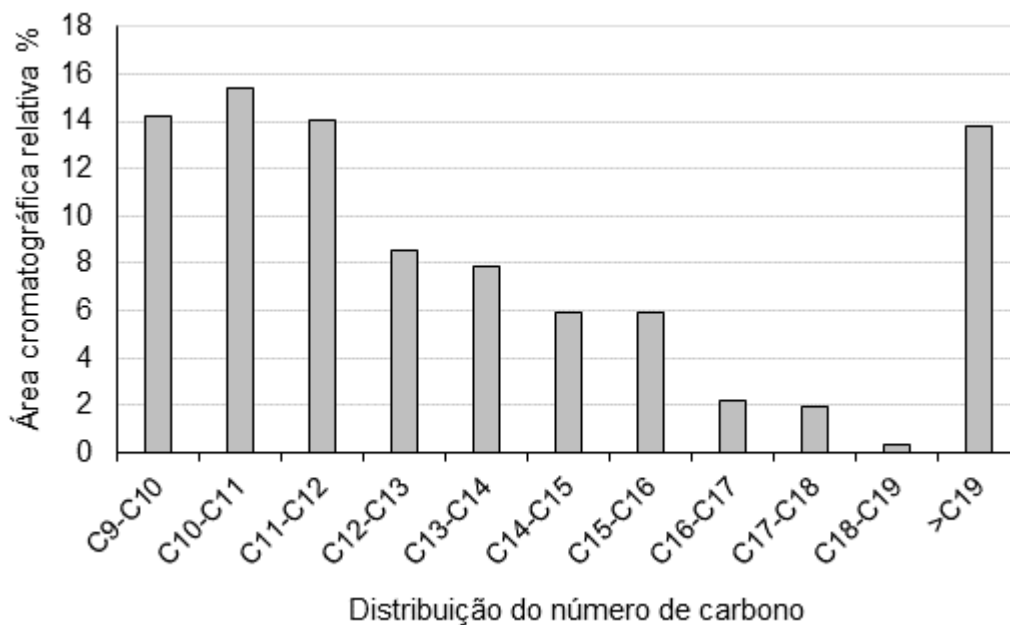


Figura 4. 7 – Distribuição do número de carbono da pirogasolina avaliada como a soma das áreas cromatográficas relativas dos componentes com o mesmo número de carbono.

A pirogasolina era composta principalmente por hidrocarbonetos com número de carbono de 9 a 12, dentro da faixa da gasolina. No entanto, compostos com números de carbono de 12 a 16 também estavam presentes em concentrações de 5,9% a 8,5% e compostos com números de carbono de 16 a 19 em concentrações de 0,3% a 2,2%. Os componentes com número de carbono superior a 19 correspondem a picos residuais do perfil cromatográfico, que apresentaram concentrações individuais inferiores a 0,5%, mas quando considerados em conjunto corresponderam a uma concentração global de 13,8%. Esses componentes mais pesados do bio-óleo de pirólise são formados por condensação dos produtos primários e são arrastados pelos vapores dos compostos mais leves durante a destilação. Esse efeito de arrastamento de vapor explica porque, apesar de coletada a temperaturas de 30 °C a 195 °C, a fração pirogasolina era composta por moléculas com pontos de ebulição na faixa de 150 °C a 290 °C e compostos ainda mais pesados, como o octadecano (C₁₈H₃₈) ou o nonadecano (C₁₉H₄₀) com pontos de

ebulição de 317 °C e 330 °C, respetivamente, ainda foram detetados nesta fração. Este efeito pode ser superado através da introdução de uma coluna de fracionamento apropriada.

Os grupos funcionais de gasolina e pirogasolina foram identificados por FT-IR (Figura 4. 8).

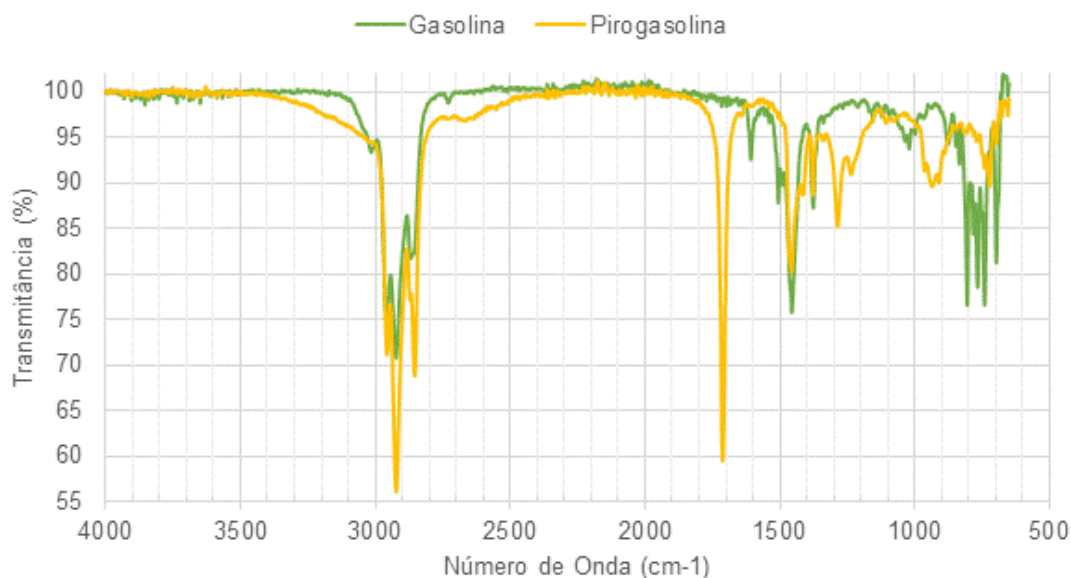


Figura 4. 8 – Espectro FT-IR de uma amostra de gasolina e de pirogasolina utilizada nos testes do motor.

Para um melhor entendimento ampliaram-se os espectros por intervalos 3050-2800 cm⁻¹, 1780-1480 cm⁻¹ e 1480-680 cm⁻¹ que se encontram representados respetivamente nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

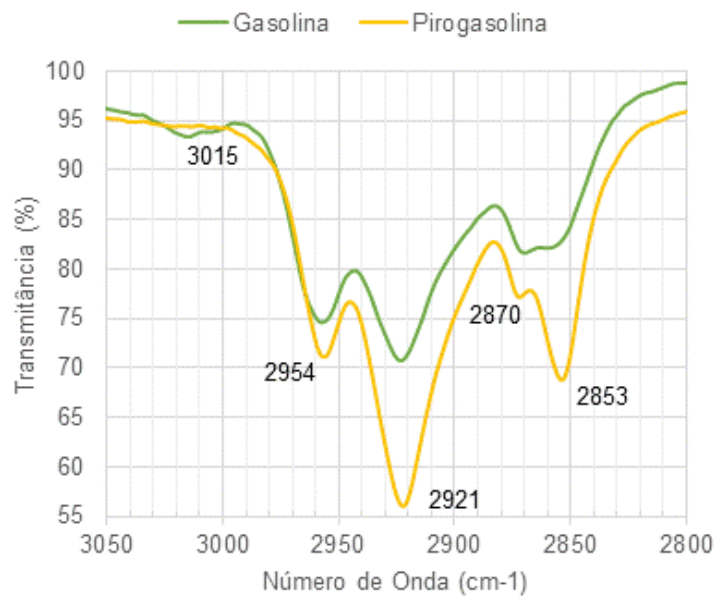


Figura 4. 9 – Ampliação do intervalo entre 3050-2800 cm⁻¹ do espectro de FT-IR.

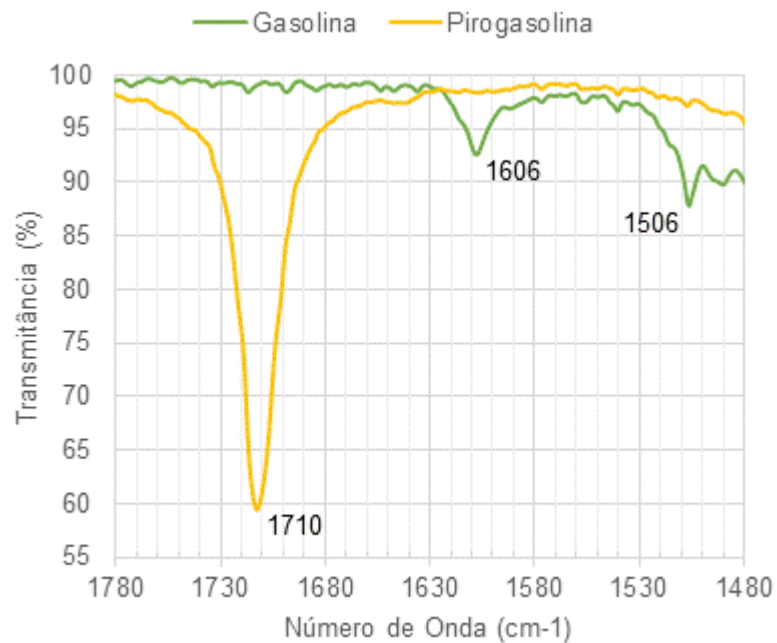


Figura 4. 10 – Ampliação do intervalo entre 1780-1480 cm⁻¹ do espectro de FT-IR.

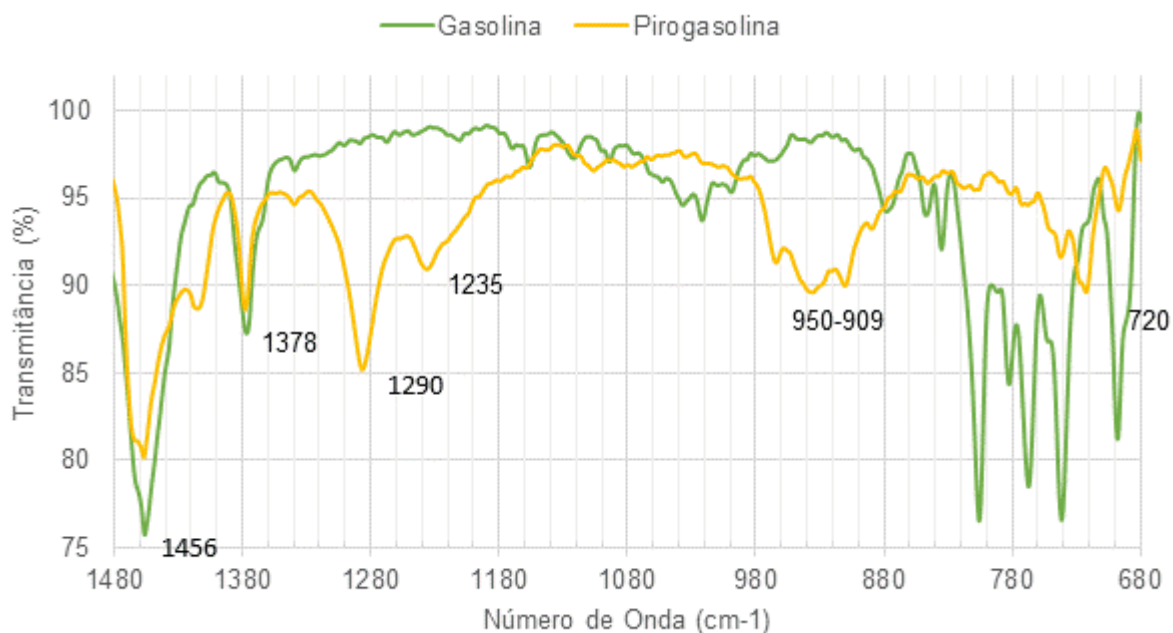


Figura 4. 11 – Ampliação do intervalo entre 1480-680 cm^{-1} do espectro de FT-IR.

A Tabela 4. 7 mostra os números de onda das bandas principais da gasolina e da pirogasolina e dos grupos funcionais atribuídos.

Tabela 4. 7 – Números de onda (cm^{-1}) das bandas principais da gasolina e da pirogasolina e dos grupos funcionais atribuídos (Coates, 2006; OChemOnline, 2016).

Gasolina	Pirogasolina	Grupo funcional atribuído
3015	-	Estiramento C-H dos alcenos
2957	2955	Estiramento C-H assimétrico/simétrico do grupo metilo
2923	2922	Estiramento C-H assimétrica/simétrica do grupo metileno
2870	-	Estiramento C-H assimétrico/simétrico do grupo metilo
-	2853	Estiramento C-H assimétrica/simétrica do grupo metileno
-	1710	Estiramento C=O dos ácidos carboxílicos
1608, 1506 e 1490	-	Estiramento C=C-C dos anéis aromáticos

Gasolina	Pirogasolina	Grupo funcional atribuído
1456	1457	Deformação C-H assimétrica/simétrica do grupo metilo/metileno
1377	1377	Deformação C-H assimétrica/simétrica do grupo metilo
-	1285	Estiramento C-O dos ésteres aromáticos
1022	-	Deformação C-H no plano aromático
-	909	Deformação C=C dos alcenos
878-698	722, 698	Deformação C-H fora do plano aromático

Ambas as amostras são caracterizadas por grandes absorções na região C-C e C-H (2800 cm^{-1} a 3100 cm^{-1}) as quais são típicas de amostras ricas em hidrocarbonetos e pela ausência de bandas na região de 3550 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , que estão associadas ao alongamento dos grupos -OH de álcoois ou fenóis.

A gasolina consiste em alcanos leves, poucos cicloalcanos e muitos compostos aromáticos. A pirogasolina consiste em alcanos, cicloalcanos, ácidos carboxílicos, alcenos e alguns aromáticos.

A pirogasolina tem menos aromáticos e alcanos ramificados do que a gasolina; esta diferença na composição, de acordo com Shamsul *et al.* (Shamsul, Kamarudin and Rahman, 2017), sugere que a pirogasolina tem um número de octano (NO) menor do que a gasolina; a adição de pirogasolina vai diminuir o NO da mistura.

4.3.3 Características dos combustíveis

Os combustíveis de base usados na formulação das misturas foram caracterizados. Para este efeito, foram determinados a massa volúmica (ρ), o poder calorífico superior e inferior (PCS, PCI), a composição elementar e a razão ar-combustível (AFR) estequiométrica; o pH da pirogasolina também foi determinado (Tabela 4. 8).

Tabela 4. 8 - Propriedades dos combustíveis de base usados na formulação das misturas utilizadas nos testes do motor.

Combustíveis	ρ (g.cm ⁻³)	PCS (MJ.kg ⁻¹)	Composição elementar (%m/m)					PCI (MJ.kg ⁻¹)	pH	AFR
			C	H	N	S	O			
Gasolina (RON95)	0,75	42,6	86,2	12,4	0,0	0,0	1,4	40,0	--	14,2
Pirogasolina	0,85	42,2	83,1	13,6	0,0	0,0	3,3	39,4	4,5	13,0
Etanol	0,80	27,5	46,9	13,1	0,0	0,0	38,0	24,6	--	8,3

Os valores do PCS obtidos experimentalmente para a gasolina e o etanol estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura para esses combustíveis (Shenghua *et al.*, 2007; Masum *et al.*, 2015). A presença de oxigênio na gasolina é devida à presença de MTBE, ETBE ou bioetanol que está a ser usada na formulação comercial deste combustível. A pirogasolina e a gasolina apresentam PCS e AFR comparáveis, refletindo uma composição elementar muito semelhante, enquanto o etanol apresenta, como esperado, menor PCS e AFR, consequência do maior teor de oxigênio (Masum *et al.*, 2015). Uma característica que distingue a pirogasolina do etanol e da gasolina é a presença de espécies na pirogasolina que contribuem para o pH = 4,5 como os ácidos orgânicos (Shamsul, Kamarudin and Rahman, 2017). No entanto, esse valor é superior ao do bio-óleo de pirólise original (pH = 2,1), indicando que a destilação do bio-óleo de pirólise permitiu a separação da água e das espécies ácidas melhorando, portanto, as propriedades de combustível das frações destiladas.

O poder calorífico inferior (PCI) e a relação ar/combustível (AFR) estequiométrica dos combustíveis usados nos testes do motor foram avaliados como médias ponderadas dos seus componentes individuais (Tabela 4. 9).

Tabela 4. 9 – Características dos combustíveis (PCI e AFR) usados nos testes do motor.

Código do combustível	PCI (MJ.kg ⁻¹)	AFR
G100	40,0	14,2
G97+PG3	40,0	14,1

Código do combustível	PCI (MJ.kg ⁻¹)	AFR
G97+PG1.5+E1.5	39,8	14,1
G95+PG5	40,0	14,1
G95+E5	39,2	13,9
G95+PG2.5+E2.5	39,6	14,0
G90+PG10	39,9	14,2
G90+E10	38,5	13,6
G90+PG5+E5	39,2	13,9

O combustível com 10% de pirogasolina (G90+PG10) teve praticamente o mesmo PCI e AFR que a gasolina, indicando que a presença de pirogasolina para este nível de incorporação não produziu efeitos significativos nestas propriedades do combustível. A incorporação de 10% de etanol (G90+E10) causou uma diminuição de 1,5 MJ.kg⁻¹ (3,75%) no PCI e de 0,6 (4,3%) no AFR relativamente a 100% de gasolina.

4.3.4 Análise do desempenho

Os ensaios estão subdivididos em dois grupos conforme explicado anteriormente. Os dois grupos de ensaios foram realizados em períodos distintos do ano. A série de ensaios relativos a cada grupo foi efetuada em dois dias consecutivos sem grandes alterações de pressão e temperatura ambiente.

4.3.4.1 Ensaios exploratórios

Só os resultados para a WOT (carga máxima) são reportados. A Figura 4. 12 mostra as curvas de binário e avanço da ignição para MBT (binário máximo ao freio) para os diferentes combustíveis.

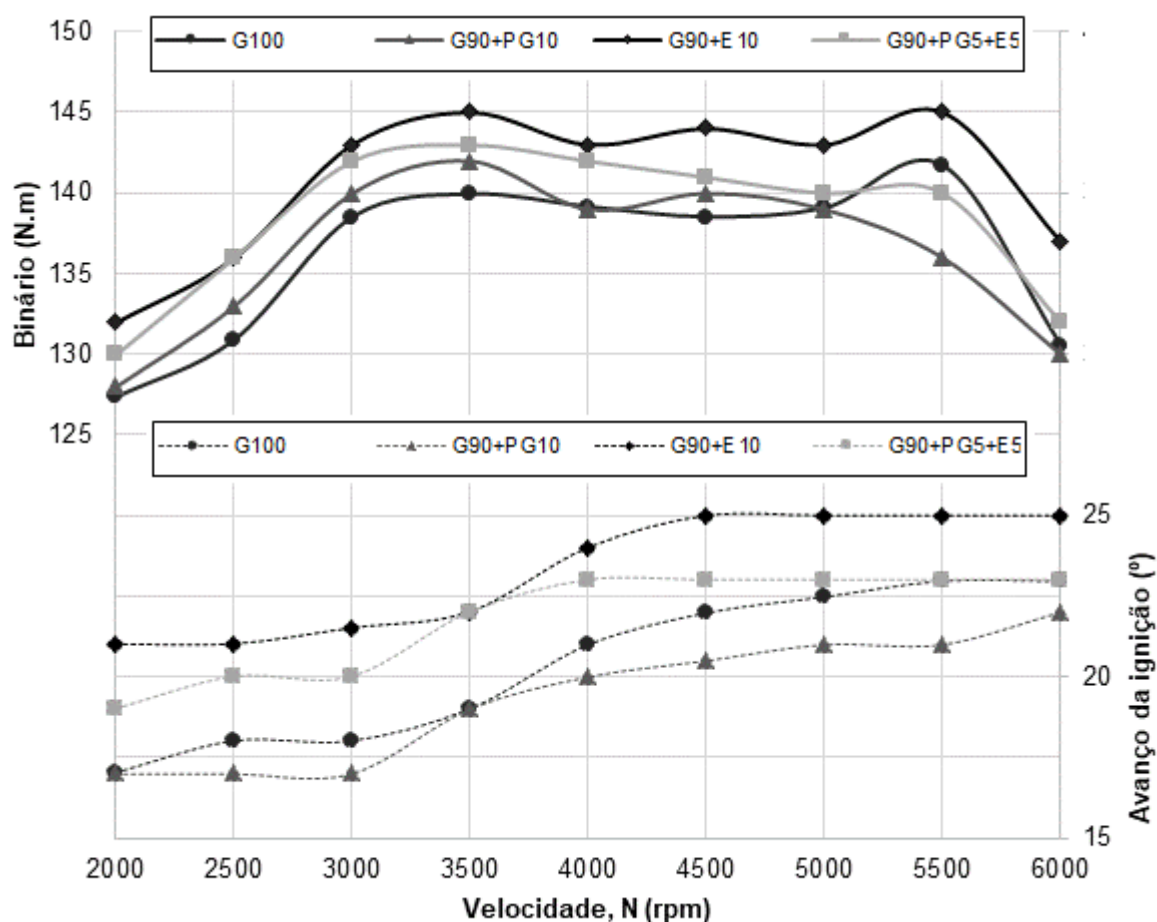


Figura 4. 12 – Curvas de binário e avanço da ignição para MBT para os diferentes combustíveis (Durão et al., 2021).

Os dois combustíveis que incluem etanol na sua formulação mostram sempre os melhores valores de binário em toda a gama de rotações do motor e apenas a 5500 rpm a gasolina superioriza-se ligeiramente ao G90+PG5+E5. A explicação para esse comportamento pode ser encontrada no: a) calor latente de vaporização do etanol que é maior que o da gasolina, o que leva a temperaturas mais baixas da mistura entrando no motor e, portanto, a um maior fluxo de massa de ar e energia; e b) avanço mais longo da ignição (derivado do NO maior relativamente à gasolina) que favorece o desempenho do motor.

O combustível G90+PG10 tem valores de binário ligeiramente maiores que a gasolina até cerca das 5000 rpm, mas valores mais baixos para velocidades de rotação mais

altas. A perda de binário poderá estar associada à presença de compostos pesados na pirogasolina que são de mais difícil mistura em velocidades mais elevadas.

4.3.4.2 Ensaios do segundo grupo

Na Figura 4. 13 são mostradas as curvas de binário e de avanço da ignição dos seis combustíveis usados nos testes em motor em função da velocidade de rotação.

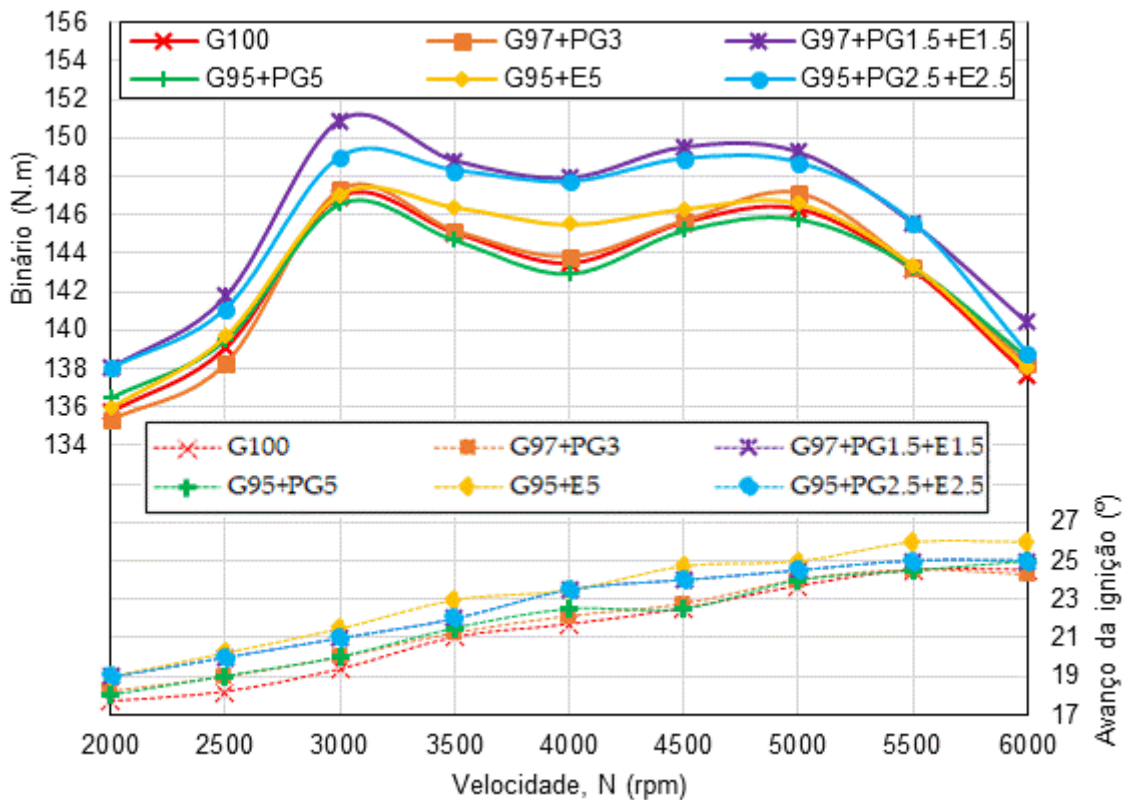


Figura 4. 13 – Curvas de binário (a cheio) e de avanço da ignição (a tracejado) dos combustíveis usados nos testes em motor (Durão et al., 2020).

A existência de diferentes curvas de avanço da ignição mostra que as propriedades dos combustíveis influenciam o desempenho do motor. As misturas binárias e ternárias com etanol apresentam avanços de ignição superiores aos restantes combustíveis testados.

Verifica-se que todas as curvas de binário apresentaram dois máximos, um próximo das 3000 rpm e outro próximo das 5000 rpm, como é normal nos motores de IC de 4 válvulas por cilindro.

Verifica-se também que os seis combustíveis analisados alcançaram um binário máximo superior ao anunciado pelo fabricante. A gasolina alcançou o binário máximo de 146,3 N.m às 5000 rpm (em vez dos 145 N.m às 5200 rpm anunciados), provavelmente devido às pequenas melhorias que foram introduzidas no motor (ver ponto 4.2.4) e à inexistência do conversor catalítico.

Há uma curva de binário francamente melhor – G97+PG1.5+E1.5. A outra mistura ternária (G95+PG2.5+E2.5) é a segunda melhor, mostrando que as misturas ternárias melhoram positivamente o desempenho do motor. Na posição intermédia está a mistura binária com etanol G95+E5. Na posição inferior estão as curvas da gasolina G100, G97+PG3 e G95+PG5 que são praticamente coincidentes. As misturas binárias só com pirogasolina não parecem melhorar nem piorar o desempenho do motor em comparação com a gasolina. O posicionamento relativo das curvas G95+E5 e G100 está de acordo com a literatura (Martins, 2020). Embora a adição de etanol melhore ligeiramente o binário da gasolina base, ele não melhorou tanto quanto a adição de “pirogasolina + etanol”.

O combustível G97+PG1.5+E1.5 apresenta um binário ligeiramente superior ao combustível G95+PG2.5+E2.5; a explicação deve ser encontrada na concentração de compostos pesados da pirogasolina que são solvatados pelos componentes voláteis da gasolina.

De notar que as misturas que contêm etanol são as que apresentam melhor binário o que pode ser explicado pelo NO maior do etanol. Estas misturas também permitem o maior avanço de ignição sem *knock* o que confirma também o NO mais elevado.

Usando os resultados da gasolina como linha de base, a Figura 4. 14 mostra as variações de binário dos outros combustíveis.

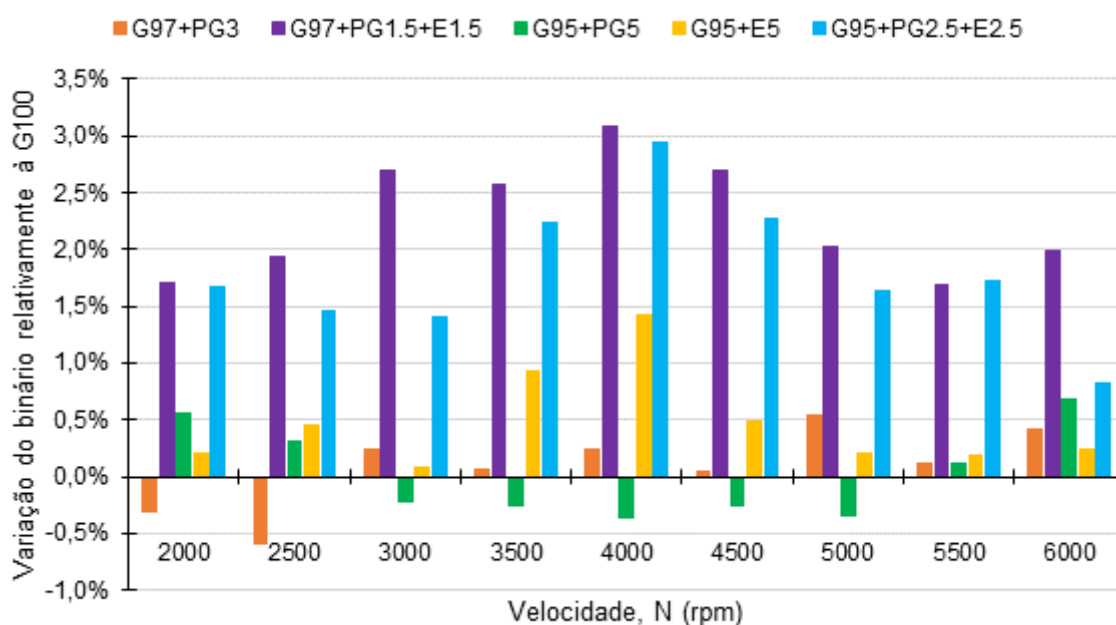


Figura 4. 14 – Variações de binário dos vários combustíveis em relação à gasolina.

Os resultados provam que a adição de pequenas percentagens de pirogasolina e/ou etanol à gasolina comercial RON95 é benéfica para o binário e potência.

As misturas ternárias G97+PG1.5+E1.5 e G95+PG2.5+E2.5 apresentam ganhos de binário, entre 0,8% e 3,1%, em relação à gasolina.

Em velocidades baixas e altas do motor, a diferença de binários entre os combustíveis é atenuada.

Depois de analisar o binário, podemos concluir que:

- a) o motor funcionou bem com qualquer combustível;
- b) a incorporação de pirogasolina não alterou negativamente o binário do motor;
- c) há um ganho sinérgico na presença de pirogasolina e etanol em pequenas percentagens nas misturas com gasolina.

A Figura 4. 15 mostra o consumo de energia para os diferentes combustíveis ao longo da faixa de rotação do motor.

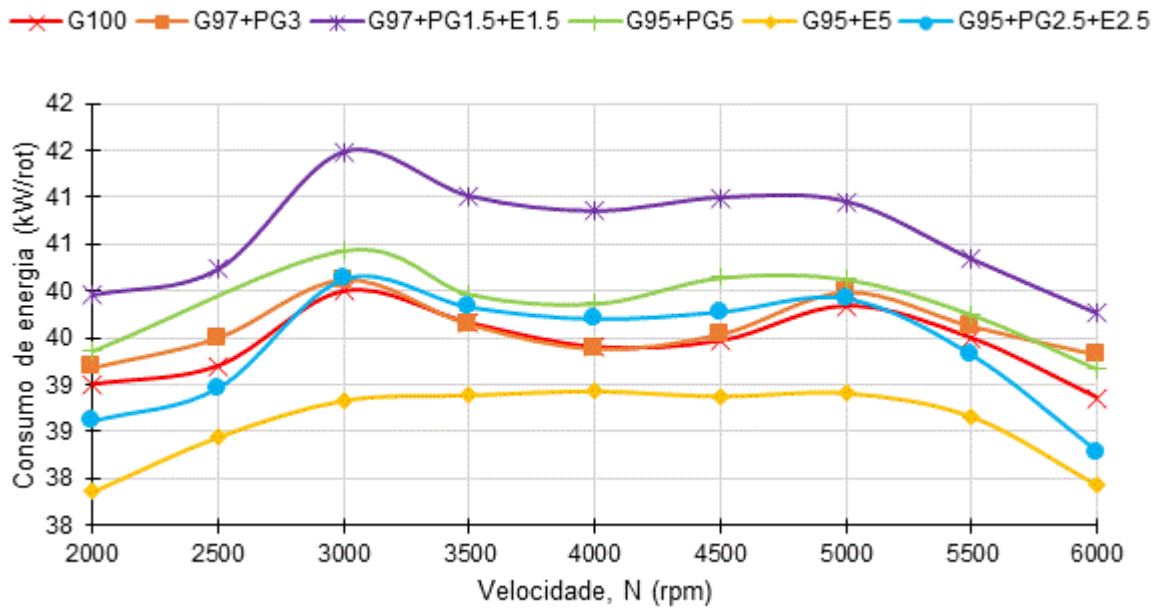


Figura 4. 15 – Consumo de energia para os diferentes combustíveis.

A adição de etanol reduziu o conteúdo energético da mistura e é devido ao seu menor PCI. A adição de pirogasolina teve um efeito oposto nas misturas que utilizam este combustível; a menor relação ar/combustível estequiométrica da pirogasolina (Tabela 4. 8) em relação à gasolina mais do que compensou o menor PCI da pirogasolina.

A Figura 4. 16 mostra as curvas de consumo de energia específico ao freio (BSEC) dos vários combustíveis. O BSEC é o inverso do rendimento.

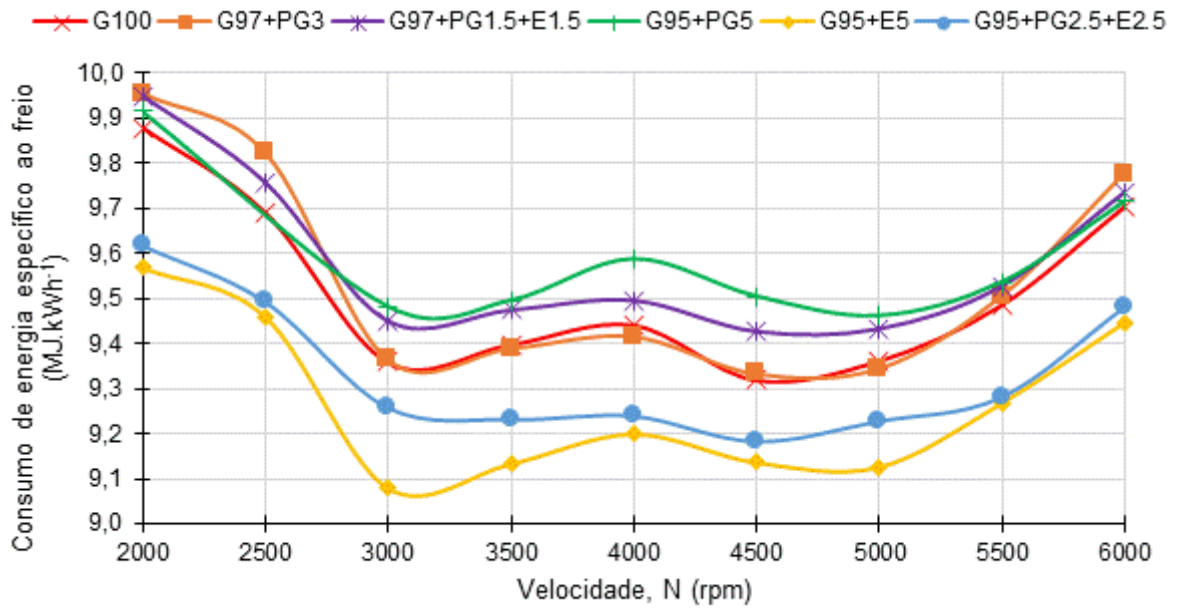


Figura 4. 16 – Consumo de energia específico ao freio para os diferentes combustíveis.

Através destas curvas do BSEC foram identificados dois mínimos de consumo de energia a 3100 rpm e 5000 rpm.

A mistura binária com 3% de pirogasolina teve um perfil de consumo de energia idêntico ao de 100% de gasolina na maioria das rotações do motor, mas quando a incorporação de pirogasolina foi aumentada para 5% ocorreu um aumento do consumo de energia especialmente na faixa de 3000 rpm a 5500 rpm, indicando que este biocombustível não estava a ser queimado de forma ideal. A mistura binária de 95% de gasolina e 5% de etanol teve o menor BSEC em toda a faixa de velocidades do motor, mas a mistura ternária de 95% de gasolina com 2,5% de pirogasolina e 2,5% de etanol também apresentou um perfil de consumo significativamente inferior a 100 % gasolina.

A Figura 4. 17 mostra as curvas de rendimento efetivo (η_e) dos vários combustíveis.

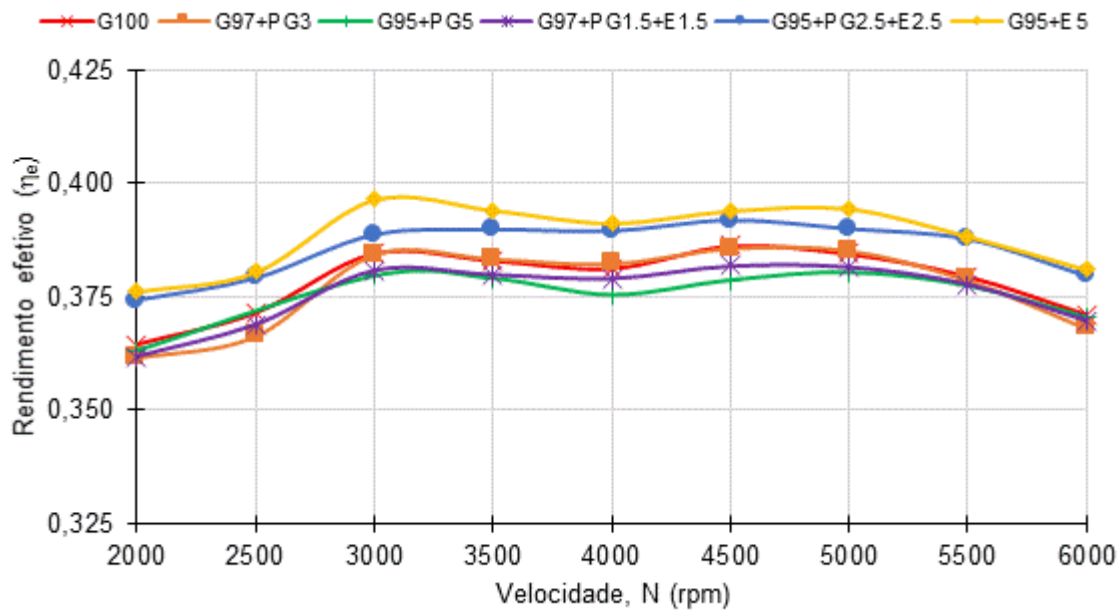


Figura 4. 17 – Curvas de rendimento efetivo dos combustíveis usados nos testes.

Os rendimentos dos combustíveis usados nos testes em motor estão compreendidos entre 36% e 39%.

As curvas de rendimento seguem de perto as curvas do binário. O melhor rendimento médio foi alcançado pelo G95+E5 e o pior pelo G95+PG5. Note-se que a curva de melhor rendimento não corresponde à de maior binário e é devido à baixa eficiência volumétrica que reduz a quantidade de combustível a ser queimado estequiometricamente.

Usando os resultados da gasolina como linha de base, a Figura 4. 18 mostra as diferenças de rendimento efetivo (η_e) das várias misturas em relação à gasolina.

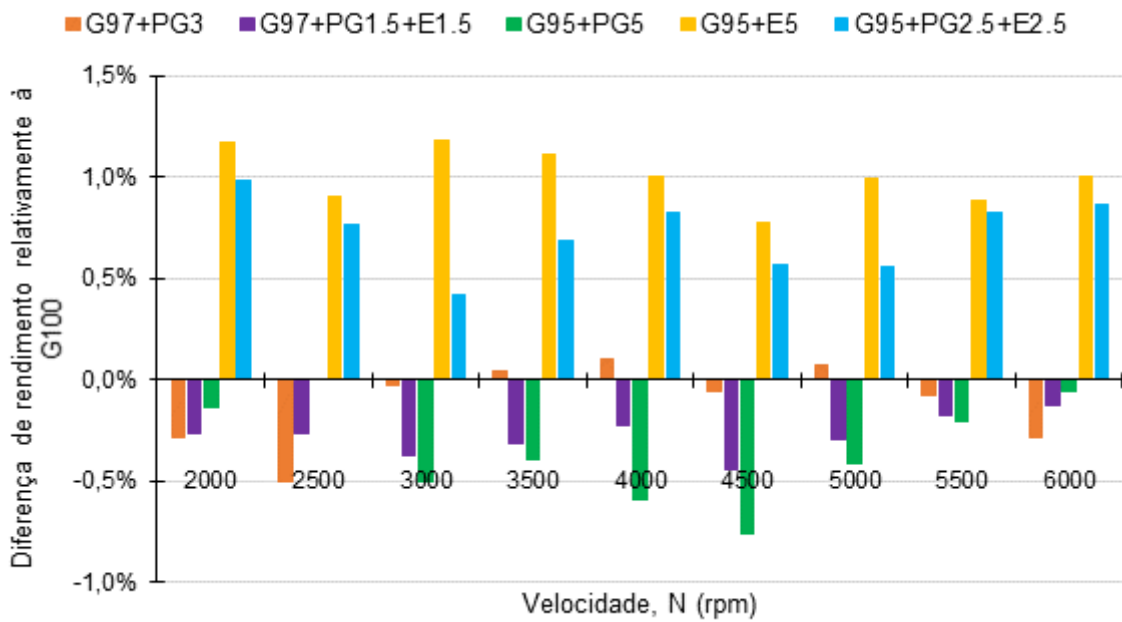


Figura 4. 18 – Diferenças de rendimento das misturas de combustíveis em relação à gasolina.

Uma análise da Figura 4. 18 mostra que as diferenças de rendimento são pequenas, mas as misturas de combustível com 2,5% e 5% de etanol mostram melhorias de 0,4% a 1,2% do rendimento do motor na faixa de velocidades. Apesar de revelarem maior rendimento no motor, as misturas contendo etanol não apresentaram maior binário (Figura 4. 13). A razão é o menor conteúdo de energia da mistura, conforme mostrado na Figura 4. 15.

4.3.5 Análise das emissões

Os dados que se apresentam dizem respeito apenas ao segundo grupo de ensaios.

Embora tivessem sido registados valores para todas as velocidades de rotação, todos os pontos onde a condição $\lambda = 1,00$ não foi observada foram removidos do gráfico. A Figura 4. 19 mostra as emissões de CO dos combustíveis usados nos testes.

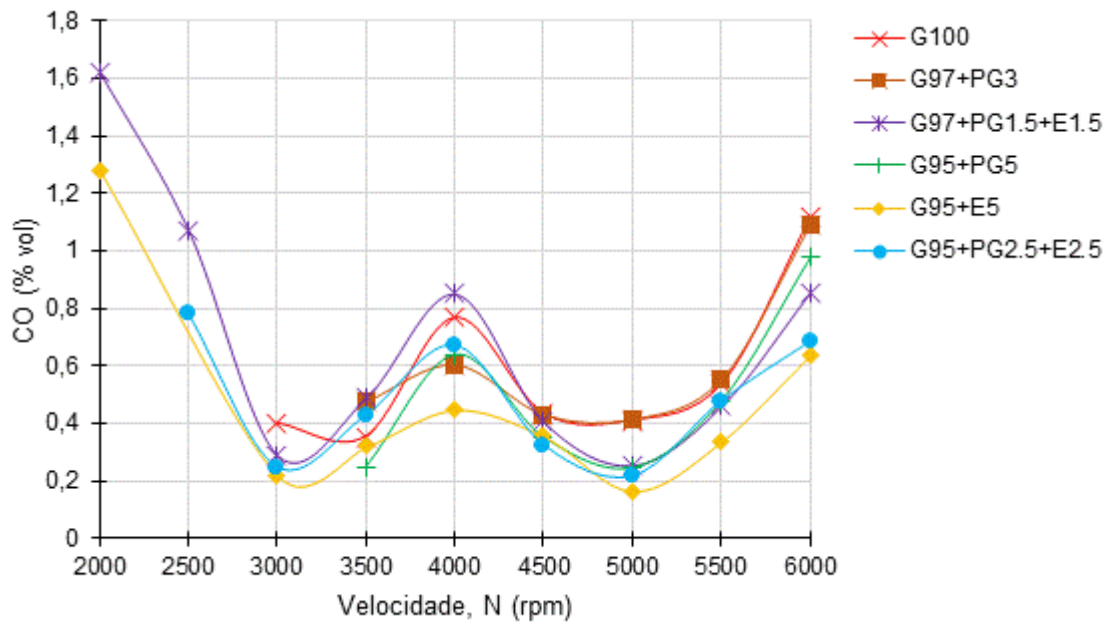


Figura 4. 19 – Emissões de CO dos combustíveis usados nos testes.

As emissões de CO seguem um padrão W como pode ser visto na Figura 4. 19. O gráfico de CO tem dois mínimos que coincidem com o binário máximo, o que faz sentido; esses dois pontos são também aqueles com maior rendimento do motor. O motor queima bem nessas velocidades.

Os combustíveis G95+E5 e G97+PG1.5+E1.5 alcançaram as menores e maiores emissões de CO respectivamente. Esta diferença de comportamento pode ser devido à maior viscosidade da pirogasolina que piora a atomização do combustível e leva à combustão incompleta.

A Figura 4. 20 mostra as emissões de UHC dos combustíveis usados nos testes.

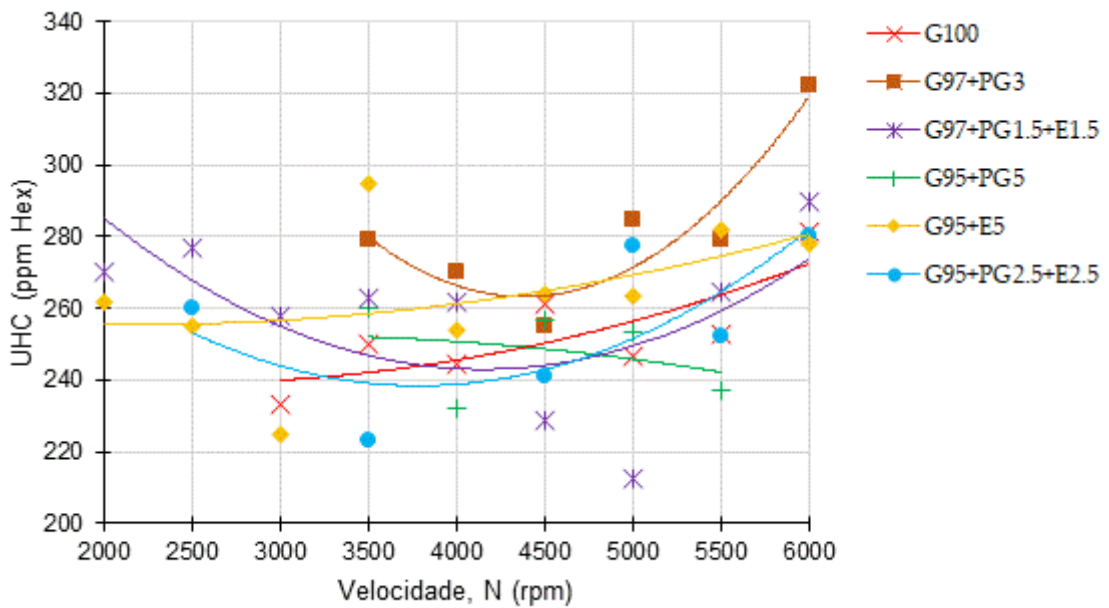


Figura 4. 20 – Emissões de UHC dos combustíveis usados nos testes.

Novamente, os pontos que não atenderam ao critério $\lambda = 1,00$ não são mostrados no gráfico. Os vários pontos não seguem tendências específicas como as curvas de binário e de emissões de CO, portanto, curvas de tendência aproximadas por polinómios de 2º grau foram usadas, o que parece fazer mais sentido.

O desenho das curvas UHC parece mostrar valores mais altos para baixas e altas rotações do motor, enquanto exibe valores mais baixos para velocidades intermédias. A turbulência fraca (velocidades mais baixas) e o tempo de combustão reduzido (velocidades mais altas) parecem ser responsáveis por aumentar as emissões de UHC nos gases de escape.

A gasolina apresenta a curva UHC mais baixa e as misturas binárias com pirogasolina (G97+PG3 e G95+PG5) apresentam as curvas UHC mais altas, pelo que a adição de pirogasolina parece aumentar a emissão desse poluente.

A Figura 4. 21 mostra as emissões de NO_x dos vários combustíveis usados nos testes. As condições usadas para a Figura 4. 20 também foram usados na Figura 4. 21.

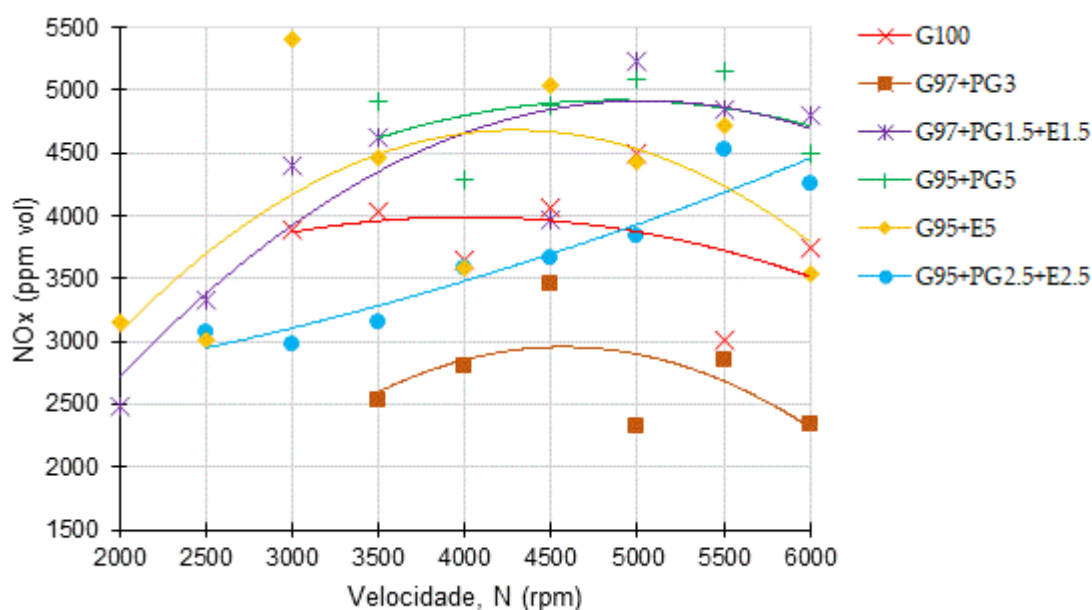


Figura 4. 21 – Emissões de NO_x dos combustíveis usados nos testes.

Em geral, as emissões de NO_x parecem aumentar com a rotação do motor, pois a potência também aumenta e as emissões de NO_x estão relacionadas com a temperatura do gás.

Os valores muito altos de NO_x provavelmente estão relacionados com as alterações feitas no motor que melhoraram o seu desempenho, mas aumentaram desproporcionalmente o NO_x.

Quanto maior o avanço da ignição, maiores são a pressão e a temperatura atingidas pelos produtos da combustão que aumentam a produção de NO_x (Martins, 2020). Em geral, o avanço da ignição é limitado pela produção de NO_x, mas neste caso, isso não foi feito. O avanço da ignição foi limitado apenas pelo início do *knock* e pela maximização do binário. Portanto, mudanças mínimas no avanço da ignição podem apresentar maiores emissões de NO_x, o que pode explicar a falta de tendências específicas para este poluente.

Era suposto que os oxigenados apresentassem emissões de NO_x superiores aos não oxigenados (Agarwal, 2007), mas essa tendência não foi totalmente verificada, pois as

emissões de NO_x acima e abaixo da gasolina foram verificadas com a adição de etanol. Novamente, pequenas mudanças no avanço da ignição podem resultar em mudanças maiores do que as previstas pelo uso de oxigenados.

Não foi possível perceber um comportamento específico dos combustíveis com pirogasolina adicionada em relação aos NO_x: o G95+PG5 apresentou um aumento em relação à gasolina RON95 (sendo praticamente a mistura que apresentou o maior NO_x), mas o G97+PG3 foi a mistura que produziu níveis mais baixos de NO_x. De forma geral, podemos afirmar que as emissões de NO_x não apresentam uma tendência óbvia em termos do uso da pirogasolina como aditivo à gasolina.

4.4 CONCLUSÕES

Propanol, IBE, acetona, ABE, butanol e destilados de bio-óleos da pirólise de lípidos ou polímeros são combustíveis alternativos à gasolina cuja utilização tenderá a afirmar-se nas próximas décadas e constituindo uma alternativa viável à utilização de bioetanol como único biocombustível adequado a motores de ignição comandada.

Embora o bio-óleo de pirólise não-destilado não deva ser usado em motores de ignição comandada (devido à presença de sólidos solúveis e líquidos de alto peso molecular), os destilados leves (pirogasolina) deste bio-óleo provaram ser adequados para uso em motores IC.

A caracterização da fração leve do bio-óleo de pirólise destilado aponta para uma composição semelhante à da gasolina e um poder calorífico inferior comparável.

O primeiro grupo de ensaios (exploratórios) averiguou do uso da pirogasolina num motor de ignição comandada. Para este efeito foram experimentadas duas misturas binárias e uma ternária que incluíram gasolina, pirogasolina e etanol. Os testes de desempenho permitiram validar o uso da pirogasolina como aditivo da gasolina combinado com ou em alternativa ao etanol. Verificou-se que o uso de pirogasolina misturada com gasolina apresentou valores de binário superiores à gasolina até 5000 rpm. A mistura ternária pareceu produzir um binário ligeiramente mais alto do que a gasolina ou a gasolina fortificada com 10% de pirogasolina.

O segundo grupo de ensaios permitiu aprimorar a avaliação da pirogasolina no motor IC. Para este efeito foram experimentadas três misturas binárias e duas ternárias, que incluíram igualmente gasolina, pirogasolina e etanol, com níveis de incorporação menores. As misturas binárias com pirogasolina não melhoram ou pioram o desempenho do motor, mas as misturas ternárias aditivadas com pequenas percentagens de pirogasolina e etanol melhoraram positivamente o desempenho do motor com ganhos de binário compreendidos entre 0,8% e 3,1% em relação à gasolina RON95. O melhor rendimento efetivo foi alcançado pela mistura binária com 95% de gasolina e 5% de etanol e o pior pela mistura binária com 95% de gasolina e 5% de pirogasolina.

Misturas com combustíveis oxigenados (pirogasolina e etanol) apresentaram reduções nos valores de CO. As emissões de NO_x dos combustíveis oxigenados tiveram comportamentos contraditórios em relação à gasolina. Os autores não puderam verificar uma tendência (de aumento ou diminuição) da adição de pirogasolina à gasolina em termos de produção de NO_x.

Os resultados alcançados pela pirogasolina parecem acompanhar os de outros aditivos e biocombustíveis usados atualmente em motores. Os testes mostraram que o uso da pirogasolina é viável, como alternativa ou como complemento ao etanol, contribuindo para o aumento da fração renovável dos combustíveis nos motores de combustão.

As limitações legislativas à suplementação da gasolina com etanol de primeira geração podem favorecer o uso de aditivos combinados (misturas ternárias), conforme utilizado neste trabalho. Os resultados obtidos neste trabalho também validam um uso alternativo para os lipídios de baixa qualidade como matéria-prima para a produção de biocombustíveis avançados.

Capítulo 5

Produção de biocarvões e biolíquidos por pirólise a baixa temperatura de resíduos lipídicos com incorporação de biomassa lenhocelulósica

RESUMO

Este capítulo procura abordar uma outra dimensão do processo de conversão termoquímica aplicada a lípidos – a pirólise a baixa temperatura destinada à produção simultânea de bio-óleos e biocarvões. Com esse propósito, misturas de óleo alimentar e quantidades variáveis (0%, 9%, 23% e 38%) de biomassa de pinho foram submetidas a ensaios de pirólise a 300 °C e 350 °C, durante 60 min e a pressão reduzida.

O rendimento de carvão variou entre 1 %m/m e 28 %m/m e aumentou com o teor de biomassa de pinho incorporada na mistura e com a temperatura de operação. O conteúdo energético dos carvões variou entre 24,3 MJ.kg⁻¹ e 36,6 MJ.kg⁻¹. Nas mesmas condições, foram produzidos bio-óleos com rendimentos e conteúdos energéticos respetivamente entre 24 %m/m a 83 %m/m e de 37,8 MJ.kg⁻¹ a 43,4 MJ.kg⁻¹.

A presença de biomassa de pinho permitiu: a) aumentar o rendimento dos biocarvões, b) obter simultaneamente biocarvões e bio-óleos com elevado conteúdo energético e c) aumentar a quantidade de matéria-prima disponível para o processo de pirólise. Com esta abordagem foi possível identificar mais uma alternativa de valorização para os resíduos lipídicos de baixa qualidade, com maior sustentabilidade do que a sua deposição

em aterros sanitários na medida em que se ajusta melhor ao conceito de resíduo e de hierarquização tal como estão definidos na Diretiva 2008/98/CE.

5.1 INTRODUÇÃO

A co-pirólise de biomassa com outros materiais ricos em carbono e hidrogénio tem sido estudada porque reduz a razão O/C da mistura inicial o que geralmente tem um efeito positivo nas propriedades dos bio-óleos e dos biocarvões obtidos nomeadamente o seu poder calorífico (Fakayode et al., 2020).

A utilização de misturas de materiais em pirólise pode contribuir para a maximização do rendimento de um determinado produto. Bu *et al.* (2018) estudaram a co-pirólise assistida por micro-ondas de palha de arroz torrefeita com resíduos de polietileno de baixa densidade (LDPE) usando o ZSM-5 como catalisador. Os efeitos da temperatura de reação e da concentração de catalisador nos rendimentos e na seletividade química dos bio-óleos foram pesquisados. Segundo os autores, os resultados sugerem que: a) os bio-óleos obtidos apresentavam um menor teor de água após a torrefação da biomassa; b) os principais componentes do bio-óleo (rendimento de ~80%) foram hidrocarbonetos (HC), cetonas, fenóis, ésteres e álcoois. Na condição ótima de 550 °C e 5% de catalisador o bio-óleo apresentou 40% de HC (Bu et al., 2018).

Para resolver o problema da seletividade em hidrocarbonetos e do baixo rendimento de conversão em bio-óleos na pirólise da biomassa, Zheng *et al.* (2018) investigaram a co-pirólise catalítica de biomassa lenhocelulósica e de óleo de sementes da borracha (OSB). A adição do OSB inibiu a formação de coque sólido e a adição do catalisador HZSM-5 aumentou substancialmente a conversão em bio-óleo sem alterar os mecanismos da decomposição. Os rendimentos de conversão ficaram assim escalonados: biomassa < biomassa + OSB < OSB < biomassa + OSB + catalisador. Sob uma temperatura de pirólise de 550 °C (ou de 500 °C na presença de catalisador) e um fluxo de OSB de 0,4 ml.min⁻¹, o rendimento de benzeno, tolueno, xileno e etil benzeno (BTXE) atingiu 78,8%. Os resultados mostraram que houve um efeito sinérgico positivo entre a biomassa e o OSB: o OSB foi a fonte de hidrogénio que promoveu a conversão da biomassa nos produtos-alvo; a fração mineral da biomassa e os componentes oxigenados

resultantes da pirólise terão contribuído para aumentar a clivagem das moléculas do OSB (Zheng *et al.*, 2018).

A adição de bagaço de arroz a lamas de hidrocarbonetos permitiu melhorar a eficiência da co-pirólise devido aos efeitos sinérgicos destes dois materiais: a fração mineral da biomassa promoveu a clivagem catalítica originando produtos de mais baixo peso molecular, enquanto a presença das lamas de hidrocarbonetos contribuiu para diminuir o teor de compostos oxigenados no bio-óleo obtido (Lin, Huang and Chi, 2018).

Com vista a melhorar as propriedades do bio-óleo de pirólise da serradura de pinho, Alvarez *et al.* (2019) avaliaram a co-pirólise de misturas que incluía para além da serradura, desperdícios de borracha de pneus. As misturas foram pirolisadas em modo contínuo, a 500 °C num reator de leito de jato cónico. Apesar do rendimento mássico de produtos líquidos ter diminuído de 71,6% para 55,2%, a grande vantagem da adição da borracha foi a estabilização dos produtos líquidos que não mostraram problemas de separação de fases e que apresentaram como principais componentes orgânicos hidrocarbonetos aromáticos e fenóis. A adição de borracha melhorou as propriedades dos produtos líquidos que apresentaram maior teor de carbono, menores teores de oxigénio e água, embora a concentração de enxofre tenha aumentado devido à presença dos materiais de origem fóssil (Alvarez *et al.*, 2019).

Fan *et al.* (2020) estudaram a produção de compostos aromáticos a partir da co-pirólise catalítica (HZSM-5) de lenhina e de óleo alimentar usado (OAU). Os efeitos da adição do catalisador e do OAU nos rendimentos e na seletividade dos produtos foram avaliados. A maior seletividade para compostos aromáticos monocíclicos (82,6%) foi obtida para a razão de catalisador/matéria-prima de 5/1 e de OAU/lenhina de 1/1 (Fan *et al.*, 2020).

Fakayode *et al.* (2020) procederam à revisão da literatura relativa à co-pirólise de biomassa lenhocelulósica com microalgas. Segundo estes autores, a combinação de biomassa lenhocelulósica e macroalgas bem como o pré-tratamento destas matérias-primas e as condições operacionais influenciam de forma decisiva o rendimento e as propriedades dos biocarvões produzidos (Fakayode *et al.*, 2020).

Neste trabalho pretendeu-se avaliar a influência de biomassa lenhocelulósica na pirólise de OAU, nomeadamente no rendimento de produtos sólidos, líquidos e gasosos, bem como na composição e qualidade combustível destes produtos. Em particular, pretendeu-se avaliar este processo a temperaturas relativamente baixas (300 °C e 350 °C) e um tempo de contacto relativamente longo (60 min) de forma a favorecer a formação de produtos sólidos e para avaliar o papel da biomassa como catalisador da decomposição do óleo alimentar usado.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Testes de pirólise

Neste trabalho foram usados dois resíduos: o OAU (óleo alimentar usado) e a BP (biomassa de pinho). O OAU é constituído pelas borras retidas pela filtração dos óleos alimentares usados recolhidos e valorizados por operadores licenciados. Os resíduos de BP foram obtidos a partir de unidades de processamento de madeira e foram peneirados para uma granulometria inferior a 450 µm antes de serem utilizados.

Amostras de OAU com incorporação de 0%, 9%, 23% e 38% de BP foram submetidas a testes de pirólise a 300 °C e 350 °C, durante 60 min e a pressão reduzida inicial. Os testes foram realizados numa instalação piloto à escala laboratorial (Parr Instrument) constituída por uma autoclave de 1 litro com agitação mecânica, com sensores de pressão e de temperatura e um controlador PID da temperatura.

No início do ensaio, o ar contido na autoclave é removido com uma bomba de vácuo e é programado o aquecimento até à temperatura do ensaio. Durante a etapa de aquecimento e durante o período isotérmico observa-se o aumento da pressão do sistema como resultado da formação de produtos gasosos e do aumento da temperatura. No final do período isotérmico a autoclave é arrefecida até à temperatura ambiente e durante esta fase ocorre a condensação dos produtos líquidos e algumas reações de recombinação entre os produtos primários da pirólise para formar os produtos finais.

No final de cada ensaio, procedeu-se à recolha dos produtos gasosos, líquidos e sólidos produzidos e os seus rendimentos foram determinados gravimetricamente. Os produtos sólidos e líquidos foram pesados primeiro em conjunto. Depois de separar, por filtração, os produtos sólidos dos líquidos estes ainda foram decantados obtendo-se duas frações diferenciadas (fase aquosa e fase orgânica). O rendimento mássico da fração orgânica (bio-óleo) foi determinado por diferença.

5.2.2 Caracterização das matérias-primas e dos produtos de pirólise

As matérias-primas e os produtos sólidos da pirólise foram caracterizados quanto à sua composição imediata e elementar, poder calorífico superior (PCS) e composição mineral. A análise imediata foi realizada de acordo com os procedimentos descritos em CEN/TC 335 – Solid biofuels. Para a análise elementar foi usado um equipamento da marca Thermo Scientific Flash 2000 CHNS-O. O PCS foi determinado num calorímetro modelo C200 da IKA equipado com uma estação de pressurização com oxigénio da atmosfera de reação modelo C248 da IKA. A composição mineral foi determinada por fluorescência por raios X (XRF, Thermo Scientific Niton XL3t Gold+).

O perfil termogravimétrico da biomassa de pinho, do óleo alimentar usado e dos produtos sólidos da pirólise foi determinado utilizando um equipamento da marca Perkin Elmer STA 6000; as amostras foram aquecidas de 30 °C até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ sob atmosfera de azoto.

O óleo alimentar usado foi ainda caracterizado quanto à sua acidez de acordo com o procedimento descrito nas normas de determinação de acidez em amostras de biodiesel (EN 14104, 2003).

Os carvões de pirólise foram sujeitos a extração Soxhlet com misturas de éter de petróleo e acetona (1:1), para remover os produtos líquidos (bio-óleo) contidos nos seus poros. A extração prosseguiu até que o solvente de extração não apresentasse qualquer cor. Após este passo de desobstrução da estrutura porosa dos carvões, os resíduos de solvente foram eliminados por exposição ao ar durante de 12 horas, seguida de aquecimento em estufa a 105 °C durante 12 horas e arrefecimento em exsiccador.

A capacidade de adsorção de azul de metileno dos carvões de pirólise tratados, foi avaliada através de um teste rápido de adsorção, tal como descrito por Correia (Correia et al., 2017). A amostra de carvão (25 mg) foi adicionada a 5 ml de uma solução de azul de metileno (100 mg.l⁻¹), agitada durante 3 s em vortex (Heldolph Reax Top) e centrifugada a 3500 rpm durante 10 min (Hettich EBA20); a concentração final de azul de metileno foi avaliada por determinação da absorvância a 664 nm, utilizando um espectrofotómetro Pharmacia LKB-Novaspec II e comparação com uma curva de calibração traçada com padrões de concentração conhecida.

Os produtos líquidos da pirólise (bio-óleos) foram caracterizados quanto à sua massa volúmica, pH, composição elementar, PCS e perfil de componentes orgânicos voláteis e semivoláteis.

A massa volúmica foi determinada gravimetricamente e o pH foi avaliado de acordo com o método padrão EN 14104. A análise elementar foi efetuada num equipamento da marca Thermo Finnigan Flash EA 112 CHNS e para o PCS foi usado o calorímetro supramencionado, recorrendo a cápsulas de gel modelo C9 da IKA, para introduzir uma quantidade conhecida de bio-óleo no equipamento. O valor do PCS da amostra de líquido foi corrigido para a contribuição da cápsula de acordo com a equação 5.1:

$$m_{total} * PCS_{total} = m_{gel} * PCS_{gel} + m_{comb} * PCS_{comb} \quad (5.1)$$

A determinação do perfil de componentes orgânicos voláteis e semivoláteis foi realizada por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS) utilizando um equipamento da marca Focus GC, PolarisQ MS, THERMO. A amostra foi diluída em éter de petróleo, desidratada com sulfato de sódio anidro e injetada a 280 °C; o forno foi programado até essa temperatura e a fonte de ionização foi mantida a 240 °C; os tempos de retenção dos componentes individuais foram comparados com os de uma série homóloga de alcanos (C7-C30 Saturated Alkanes, Ref.49451-U Supelco) e o seu espectro de massa foi analisado por comparação com espectros das bibliotecas NIST e WILEY.

A fase aquosa recolhida separadamente do bio-óleo foi também caracterizada quanto à sua massa volúmica, compostos fenólicos totais e perfil de componentes orgânicos voláteis e semivoláteis. A massa volúmica foi determinada gravimetricamente. O conteúdo de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método Folin-Ciocalteu (Singleton, Orthofer and Lamuela-Raventós, 1998). A fração aquosa foi extraída com

diclorometano, o extrato foi desidratado com sulfato de sódio anidro e derivatizado com N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida (BSTFA, Ref^a 155195, Sigma-Aldrich) antes de ser analisado por GC-MS no equipamento supramencionado. Os principais componentes foram identificados por comparação dos seus espectros de massa com espectros das bibliotecas NIST e WILEY.

As concentrações dos principais componentes dos produtos gasosos da pirólise foram determinadas utilizando um cromatógrafo gasoso, modelo Varian 450-GC (GC-TCD). O poder calorífico inferior (PCI) dos produtos gasosos foi estimado a partir da concentração dos componentes principais e dos PCI dos componentes tabelados (Niessen, P.E and B.C.E.E., 2010).

5.2.3 Indicadores energéticos

A densificação energética (DE) e a energia recuperada pelos produtos (ER) foram calculadas pelas equações 5.2 (Liu et al., 2013) e 5.3 (Cheng et al., 2018) respetivamente.

$$DE = \frac{PCS_{produto}}{PCS_{reagentes}} \quad (5.2)$$

$$ER = \frac{m_{produto}}{m_{reagentes}} * 100\% * DE \quad (5.3)$$

A eficiência energética do processo (η) foi calculada pela equação 5.4 (Guo et al., 2018):

$$\eta = \frac{(m_g \times PCS_g) + (m_{fo} \times PCS_{fo}) + (m_c \times PCS_c)}{m_s \times PCS_s + m_l \times PCS_l + Q_c} \quad (5.4)$$

em que: m_g , m_{fo} , m_c são respetivamente as massas do gás, da fase orgânica e do carvão obtidos; PCS_g , PCS_{fo} e PCS_c são o poder calorífico superior, em base tal e qual, do gás, da fase orgânica e do carvão; m_s e m_l são as massas da matéria-prima sólida e líquida introduzidas no vaso reacional; PCS_s e PCS_l são os poderes caloríficos superiores, em base tal e qual, dos reagentes mencionados; Q_c é a energia consumida no processo (Collazo et al., 2012).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Características das matérias-primas

A Tabela 5. 1 mostra os resultados para a caracterização das matérias-primas utilizadas nos testes de pirólise.

Tabela 5. 1 – Propriedades do óleo alimentar usado residual (OAU) e da biomassa de pinho (BP) (Durão *et al.*, 2019).

Parâmetros	OAU	BP
Composição elementar (%m/m, como recebida)		
C	62,6	44,9
H	11,3	6,0
N	0,2	2,2
S	0,0	0,2
O ^(a)	25,9	46,8
PCS (MJ.kg ⁻¹)	38,8	18,0
Massa volúmica (g.cm ⁻³)	0,89	--
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	15,8	--

^(a) Obtido por diferença sem cinzas.

O OAU apresentou, como seria de esperar, teores de carbono e poder calorífico elevados, características típicas dos lípidos e que constituem uma vantagem em aplicações de valorização energética; este óleo residual apresentou também um índice de acidez elevado que justifica a sua inadequação para a produção de biodiesel. A composição elementar do OAU apresentou semelhanças com a composição de óleo de colza (Sotelo-Boyás, Liu and Minowa, 2011).

A BP utilizada nos ensaios apresentou um teor de cinzas de 4,41% ($\pm 0,05$), a sua composição elementar e conteúdo energético estão em linha com os valores apresentados por outros autores para a serradura de pinho (Si *et al.*, 2017). O valor relativamente

elevado do teor de cinzas está relacionado com o facto de se tratar de biomassa residual incluindo, não só, resíduos do processamento da parte lenhosa, mas também, outras frações como a casca e as agulhas de pinheiro, que geralmente apresentam teores de cinzas mais elevados. A composição mineral da BP, apresentou como componentes principais o cálcio (Ca), enxofre (S), silício (Si), titânio (Ti), potássio (K), cloro (Cl) e ferro (Fe), por esta ordem, foram os principais elementos identificados na amostra. O sódio (Na) deverá também estar presente pois é um componente típico de biomassa lenhocelulósica, mas não foi detetado pelo equipamento utilizado.

A composição elementar e o poder calorífico superior (PCS) das misturas utilizadas nos testes de pirólise foram avaliados como médias ponderadas dos seus componentes individuais (OAU e BP) e são apresentados na Tabela 5. 2.

Tabela 5. 2 – Propriedades das misturas de OAU para diferentes taxas de incorporação de BP.

Concentração (%m/m)		Composição elementar (%m/m)					PCS (MJ.kg ⁻¹)
BP	OAU	C	H	N	S	O	
0	100	62,6	11,3	0,2	0,0	25,9	38,8
9	91	61,0	10,8	0,4	0,0	27,8	36,9
23	77	58,5	10,1	0,7	0,0	30,7	34,0
38	62	55,9	9,3	1,0	0,0	33,8	31,0

A incorporação da BP afetou significativamente a composição e conteúdo energético das misturas iniciais. Com o aumento da taxa de incorporação de BP observou-se uma redução do teor de carbono e de hidrogénio das misturas, um aumento do teor de azoto e oxigénio e um decréscimo do seu poder calorífico.

5.3.2 Rendimentos dos produtos de pirólise

A co-pirólise do resíduo lipídico e de suas misturas com BP produziu produtos sólidos, orgânicos, aquosos e gasosos. Em anexo pode ser consultado a Tabela A.5. 1 com os

rendimentos dos produtos de pirólise. Na Figura 5. 1 são mostrados os rendimentos dos produtos da pirólise desagregados para 300 °C (cima) e 350 °C (baixo).

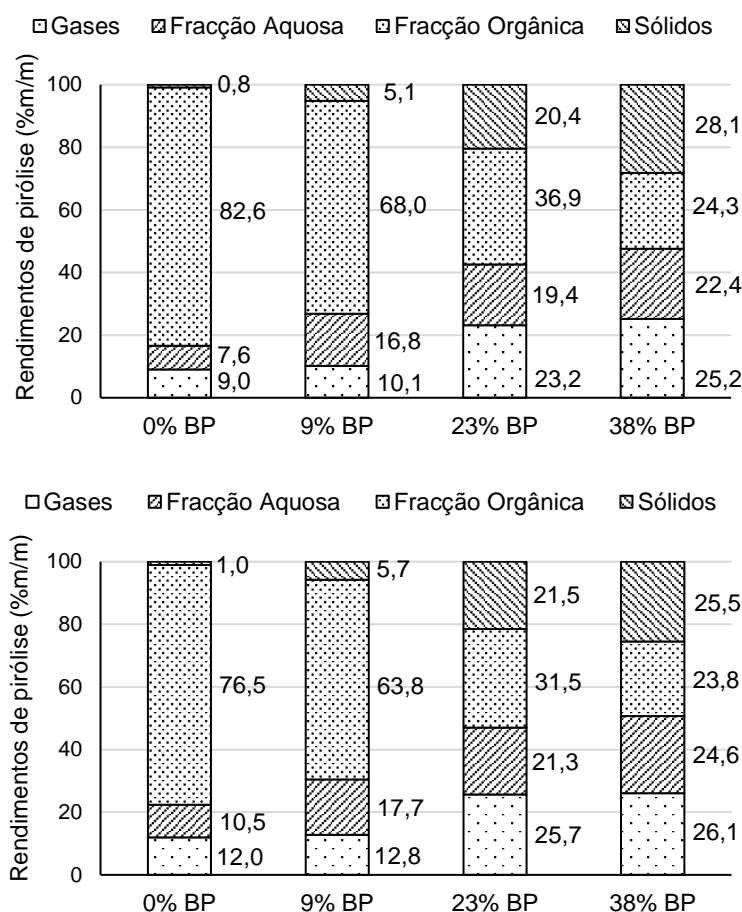


Figura 5. 1 – Rendimentos dos produtos da pirólise do OAU com incorporação de 0%, 9%, 23% e 38 %m/m de BP, a 300 °C (cima) e 350 °C (baixo), durante 60 min e sob vácuo inicial.

O aumento da quantidade relativa de BP nas misturas resultou num aumento do rendimento de produtos sólidos e é devida à biomassa lenhocelulósica que originou produtos primários com funções oxigenadas que se tendem a condensar produzindo estruturas carbonosas maiores (Liu et al., 2014).

Os rendimentos de produtos sólidos também aumentaram com a pressão e a temperatura. Os aumentos de pressão (que se observaram de forma proporcional à taxa de

incorporação de BP) favorecem as reações de recombinação entre produtos primários de pirólise promovendo a formação de produtos sólidos (Manyà, 2012).

Também o aumento de temperatura se traduziu num aumento de rendimentos de sólidos até uma taxa de incorporação de BP de 23%.

O aumento da quantidade relativa de BP nas misturas resultou numa diminuição do rendimento da fração orgânica, uma vez que se diminui a quantidade de componentes lipídicos disponíveis para a formação de bio-óleo. O aumento de temperatura de 300 °C para 350 °C correspondeu a uma diminuição do rendimento de bio-óleo e um aumento da formação de produtos gasosos pois a energia disponível para a clivagem termoquímica é maior a 350 °C (Islam et al., 2013). Os produtos de decomposição e desoxigenação da BP também contribuem para este aumento na formação de produtos gasosos (Akhtar and Saidina Amin, 2012; Makarfi Isa and Ganda, 2018).

Para os testes de pirólise realizados com 38% de BP, os rendimentos de sólidos (28,1% e 25,5%) excederam os de bio-óleos (24,3% e 23,8%), demonstrando que é possível selecionar os rendimentos de bio-óleos e de biocarvões obtidos por ajuste da taxa de incorporação de BP.

O aumento de temperatura para 350 °C favoreceu a formação de produtos aquosos, que se apresentam separados da fração orgânica. A fase aquosa é devida sobretudo à desidratação e à desoxigenação da BP mas a alguma água emulsificada no OAU e a que resulta da sua desoxigenação terão contribuído também para a fase aquosa como pode ser visto nos testes realizados sem incorporação de BP (Dimitriadis and Bezergianni, 2017).

5.3.3 Características dos produtos sólidos

Para a série de pirólise a 350 °C procedeu-se à análise imediata, pelo método de referência, de amostras dos dois carvões disponíveis em quantidade suficiente: 23 e 38% de BP. Na Tabela 5. 3 são mostrados os teores de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo de duas amostras de carvão.

Tabela 5. 3 – Teores de humidade (H), matéria volátil (MV), cinzas (C) e carbono fixo (CF) (%m/m) dos carvões de pirólise.

Biomassa de pinho (%m/m)	Temperatura de reação (°C)	H	MV (a)	C (a)	CF (a,b)
23	350	16,8±0,9	29,9±1,5	5,9±0,2	64,2
38	350	11,7±0,4	33,9±1,5	6,4±0,2	59,7

(a) b.s. (b) Obtido por diferença.

O teor de cinzas parece crescer com a incorporação da BP. Os teores de cinzas são elevados nas duas amostras avaliadas mas inferiores ao teor de cinzas dos pellets de palha de trigo (Si *et al.*, 2017). Se os carvões fossem incorporados como aditivo, os teores de cinzas não constituiriam obstáculo aos limites legais impostos para os pellets industriais (European Pellet Concil, 2015).

Em anexo pode ser consultada a Tabela A.5. 2 com a composição elementar e o conteúdo energético dos sólidos de pirólise.

Todas as amostras dos produtos sólidos apresentaram níveis elevados de carbono (50% – 82%), valores comparáveis aos encontrados na lenhina (Ahmad and Subawi, 2013) e no alcatrão residual do carvão (Si *et al.*, 2017).

Os resultados da análise elementar mostram que as reações de desoxigenação dos sólidos foram mais efetivas a 350 °C do que a 300 °C.

Em particular observou-se que a presença de BP teve um efeito positivo nas reações de desoxigenação, originando carvões com menor razão O/C e este efeito foi mais evidente a 300 °C, temperatura à qual a decomposição térmica está limitada pela energia disponível.

A Figura 5. 2 mostra os rácios H:C e O:C dos reagentes (OAU e BP) e dos produtos sólidos da pirólise do OAU com incorporação de 0%, 9%, 23% e 38 %m/m de BP para 300 °C e 350 °C.

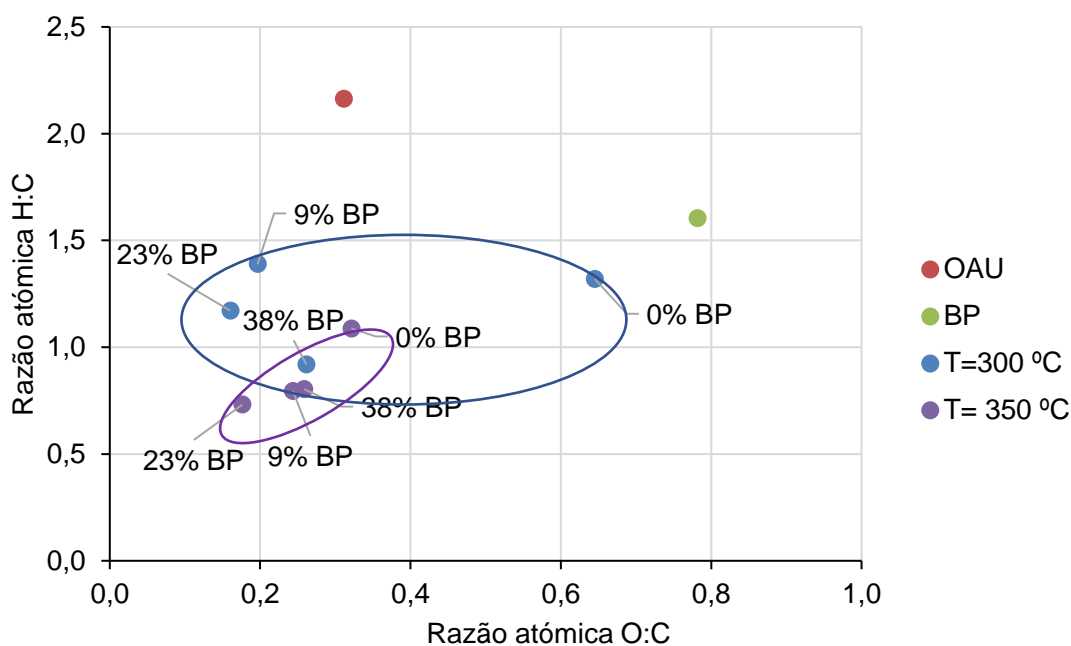


Figura 5. 2 – Diagrama de van Krevelen dos reagentes (OAU e BP) e dos produtos sólidos da pirólise do OAU com incorporação de 0%, 9%, 23% e 38 %m/m de BP obtidos a 300 °C e 350 °C.

Para qualquer das temperaturas utilizadas, o processo de pirólise resulta na formação de carvões com menor razão H:C do que qualquer das matérias-primas sendo esse efeito mais evidente nos carvões obtidos a 350 °C (Adesemuyi *et al.*, 2020). A incorporação de biomassa de pinho favoreceu a formação de estruturas aromáticas a qualquer das temperaturas, mas de forma mais evidente a 350 °C. Este efeito é expectável na medida em que os processos de carbonização ou pirólise originam produtos com graus crescentes de aromaticidade à medida que a temperatura do processo aumenta.

O efeito catalítico da presença da biomassa nas reações de desoxigenação foi mais evidente a 300 °C, passando a razão O:C de 0,65 para o carvão com 0% BP para razões $O:C \leq 0,26$ para os carvões obtidos a partir de misturas com biomassa; este resultado é expectável dado que, a temperaturas mais baixas, a energia de ativação para as reações de desoxigenação pode ser insuficiente e os componentes minerais da biomassa podem exercer o efeito de catalisador destas reações (Lin, Huang and Chi, 2018). A 350 °C a presença da biomassa também contribui para uma maior desoxigenação dos carvões, mas o efeito é menos acentuado pois a razão O:C do carvão obtido com 0% BP

já é 0,32 um valor comparável ao próprio OAU (O:C = 0,31), denotando um efeito de desoxigenação na ausência de biomassa. O valor elevado da razão O:C do carvão obtido a partir de 0% BP a 300 °C (O:C = 0,65) indica que a esta temperatura o oxigênio contido no OAU, nomeadamente na componente do glicerol, se concentrou no carvão de pirólise.

Na Figura 5. 3 são mostrados os conteúdos energéticos das misturas de reagentes e dos carvões da pirólise respetivos para 300 e 350 °C.

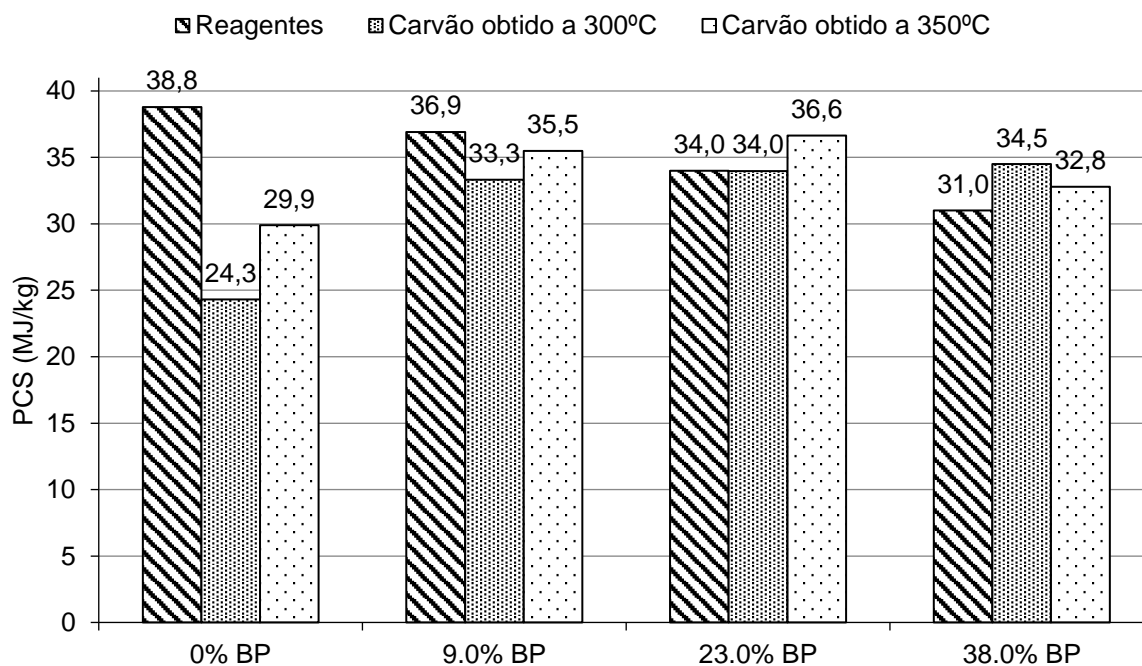


Figura 5. 3 – PCS das misturas de reagentes e dos carvões da pirólise respetivos para 300 °C e 350 °C.

A figura mostra que os carvões de pirólise das amostras com 9%, 23% e 38% de BP têm um conteúdo energético superior aos carvões das amostras com 0% de BP.

O aumento da quantidade relativa de BP nas misturas resultou num aumento das reações de desoxigenação e de recombinação dos produtos primários de pirólise do OAU e da BP para produzir carvões com maior teor de carbono e maior conteúdo energético do que os carvões obtidos apenas com OAU, em condições comparáveis. Esta correlação positiva entre a BP e o PCS dos carvões evidencia que a estrutura carbonácea da

BP sofre desoxigenação e rearranjo mesmo a temperaturas moderadas o que poderá ser justificado pelo efeito catalítico da fração mineral da biomassa (Lin, Huang and Chi, 2018).

Os carvões produzidos com 23% BP a 350 °C e 38% BP a 300 °C apresentaram os valores mais altos de PCS (36,6 MJ.kg⁻¹ e 34,5 MJ.kg⁻¹, respetivamente). O PCS destes carvões são comparáveis aos dos carvões betuminosos (33 MJ.kg⁻¹) (Ahmad and Subawi, 2013), e este elevado conteúdo energético pode justificar-se devido à presença de bio-óleo retido na estrutura porosa do carvão.

A redução do conteúdo energético das misturas com a incorporação da BP não se refletiu no poder calorífico dos carvões obtidos o que indica que os produtos oxigenados do processo pirolítico se concentraram na fase aquosa.

A Figura 5. 4 mostra as curvas da perda de massa dos carvões de pirólise e dos reagentes (OAU, BP) com a temperatura.

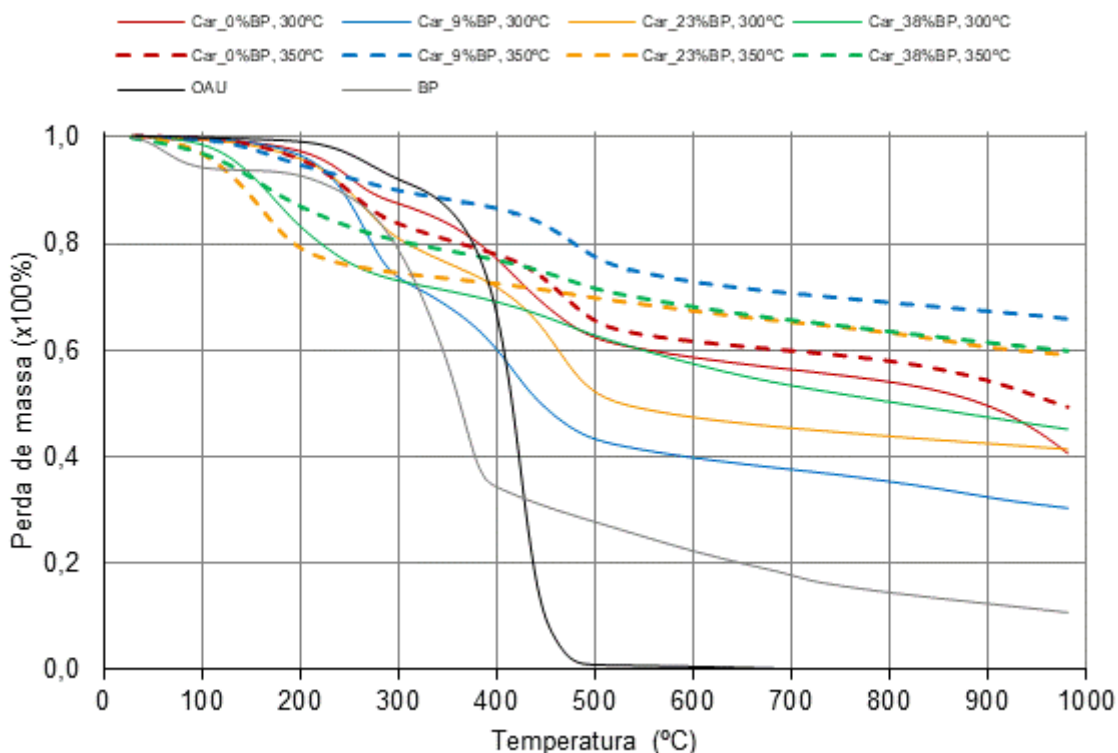


Figura 5. 4 – Curvas da perda de massa dos carvões de pirólise e dos reagentes com a temperatura.

As curvas da perda de massa dos carvões de pirólise são distintas dos reagentes, apresentando uma menor perda de massa até à temperatura de 500 °C, à qual ambas as matérias-primas apresentam uma decomposição superior a 70%, enquanto a decomposição dos carvões variou na gama de 20% a 60%. O óleo alimentar usado (OAU) apresenta 100% de decomposição térmica, enquanto na biomassa de pinho (BP) se observa uma retenção de 10,8% da massa inicial correspondendo à fração mineral e a estruturas de carbono termoestáveis.

Por outro lado, os carvões de pirólise sofrem decomposição progressiva na gama de 500 °C a 1000 °C, retendo 26,1% a 67,8% da sua massa no final do período de aquecimento, o que indica a presença de componentes inorgânicos e componentes orgânicos de elevado peso molecular que só seriam degradados numa atmosfera de oxigénio. A temperatura do processo favorece a formação destas estruturas carbonosas complexas e a concentração da fração mineral por eliminação de matéria volátil o que se traduz numa maior retenção de massa durante a decomposição termoquímica, observando-se retenções entre 26,1% e 40,9% da massa inicial para os carvões obtidos a 300 °C a partir de misturas de OAU e BP e retenções entre 58% e 67,8% da massa inicial para os carvões obtidos a 350 °C a partir dessas misturas. A maior formação de estruturas carbonosas a 350 °C do que a 300 °C está também de acordo com o maior teor de produtos sólidos e menor teor de produtos líquidos obtidos a 350°C para todas as composições iniciais, provavelmente como resultado de alguma retenção dos bio-óleos formados na estrutura porosa dos produtos sólidos.

O carvão de pirólise obtido com 0% de BP a 300 °C apresentou uma retenção de massa de 41,1%, superior à retenção de massa dos carvões obtidos na presença de biomassa à mesma temperatura, um perfil muito distinto da curva de decomposição térmica do próprio OAU, e que comprova que a presença de biomassa afeta significativamente as reações de carbonização e as características finais dos biocarvões.

Procedeu-se à análise por XRF da composição mineral dos carvões de pirólise. A composição mineral dos carvões obtidos exclusivamente de OAU não revelam qualquer contaminação. O K, P e Cl são os elementos que predominam nestas amostras.

O Ti, Ca, K, S, Si e Cl são os elementos que prevalecem nos carvões de pirólise obtidos das misturas de OAU com BP. A presença destes elementos é coerente com a

composição mineral da BP e do OAU. À parte do Cr, com um valor residual, não há presença de metais pesados nas amostras.

De acordo com Lin *et al.* (2018), a presença de cinzas e metais alcalinos, como o cálcio, podem ter um efeito sinérgico na pirólise de misturas de resíduos oleosos de crude com casca de arroz promovendo reações secundárias nos produtos líquidos de pirólise (Lin, Huang and Chi, 2018).

Tendo em conta os resultados obtidos nas análises por XRF poder-se-á concluir que a aplicação destes carvões como aditivo de outros biocombustíveis sólidos não compromete.

Para a série de pirólises efetuadas a 350 °C procedeu-se à análise preliminar de adsorção rápida dos carvões com 9% e 23% de BP, por serem as condições que originaram maior rendimento de carvão e que poderiam resultar no maior desenvolvimento de uma estrutura porosa. As análises incluíram a avaliação da capacidade de adsorção e da eficiência de remoção do contaminante pelos carvões simulado através do azul-de-metileno. As análises envolveram medições imediatas e após estabilização de 24 horas (Tabela 5. 4).

Tabela 5. 4 – Capacidade de adsorção e eficiência de remoção do contaminante (azul-de-metileno) pelos carvões obtidos por pirólise a 350 °C medidas de imediato e após estabilização de 24 horas.

Biomassa pinho (%m/m)	Temperatura reação (°C)	Capacidade adsorção (mg.g ⁻¹)		Eficiência remoção (%)	
		Imediata	Após estabilização	Imediata	Após estabilização
			24 h		24 h
9	350	1,2	1,7	6,3	8,6
23	350	2,3	3,3	11,8	17,0

Os resultados revelam que qualquer dos carvões apresentam uma baixa capacidade de adsorção deste pigmento, o que indica que não subsistem muitos grupos -COOH na sua superfície (o que permitiria uma adsorção superficial) mas também não está disponível uma estrutura porosa que permita a sua adsorção em poros do carvão (Bouchelta *et al.*, 2012). O carvão com 23% de BP detém o melhor desempenho em termos de

adsorção e de remoção do azul-de-metileno, quer no teste inicial, quer no teste efetuado após 24 horas de contacto entre o contaminante e o carvão (2,3 / 3,3 mg.g⁻¹ para a capacidade de adsorção, 11,8 / 17,0% para a eficiência de remoção) mas continua a ser um valor insuficiente para a sua valorização material como adsorvente.

O tempo de contacto parece não ter melhorado significativamente nem a adsorção nem a eficiência de remoção do contaminante o que é consistente com a ausência de uma estrutura porosa disponível para a adsorção. Esta observação não implica que não tenha ocorrido a formação de uma estrutura carbonosa pois a redução da razão O/C dos carvões relativamente às matérias-primas, indica que alterações estruturais significativas ocorreram, mas a retenção de bio-óleos nos poros dos carvões de pirólise resulta na sua obstrução e baixa disponibilidade para adsorção de outros analitos (Fahmi *et al.*, 2018).

A capacidade de adsorção do azul-de-metileno obtido para os carvões testados (máximo de 3,3 mg.g⁻¹) mostra-se muito abaixo do valor obtido para o carvão ativado comercial (980,3 mg.g⁻¹) utilizado em processos de descontaminação de águas (Gupta and Suhas, 2009) pelo que a sua utilização como biocombustíveis parece ser o processo de valorização mais adequado.

5.3.4 Características dos produtos líquidos

A composição elementar, massa volúmica (ρ) e poder calorífico superior (PCS) dos produtos líquidos da pirólise (bio-óleos) são apresentadas na Tabela 5. 5. Para as misturas com 38% de BP, o bio-óleo formado foi completamente adsorvido na estrutura do carvão, não foi possível separar uma amostra de bio-óleo para caracterização.

Tabela 5. 5 – Composição e propriedades dos bio-óleos de pirólise.

Biomassa de pinho (%m/m)	Temperatura da reação (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	Composição elementar (%m/m, b.s.)					PCS (MJ.kg ⁻¹)
			C	H	N	S	O	
0	300	0,77	75,9	11,7	0,3	0,0	12,2	37,9
	350	0,80	77,5	12,0	0,4	0,0	10,1	39,5

9	300	0,77	75,6	11,9	0,5	0,0	12,1	37,8
	350	0,82	79,9	12,1	0,8	0,0	7,2	40,4
23	300	0,77	77,5	12,1	1,1	0,0	9,4	37,8
	350	0,86	83,3	12,2	1,1	0,0	3,4	43,4

Os bio-óleos apresentaram teores de carbono entre 75,6% e 83,3% e conteúdos energéticos entre 37,8 MJ.kg⁻¹ e 43,4 MJ.kg⁻¹ comparáveis ao biodiesel (Agarwal, 2007). Essas características proporcionam excelentes propriedades como biolíquidos para uso em caldeiras ou como aditivos de biocombustíveis sólidos, como por exemplo pellets ou briquetes de biomassa (Si *et al.*, 2017).

O diagrama de van Krevelen dos reagentes e dos bio-óleos apresenta-se na Figura 5.5.

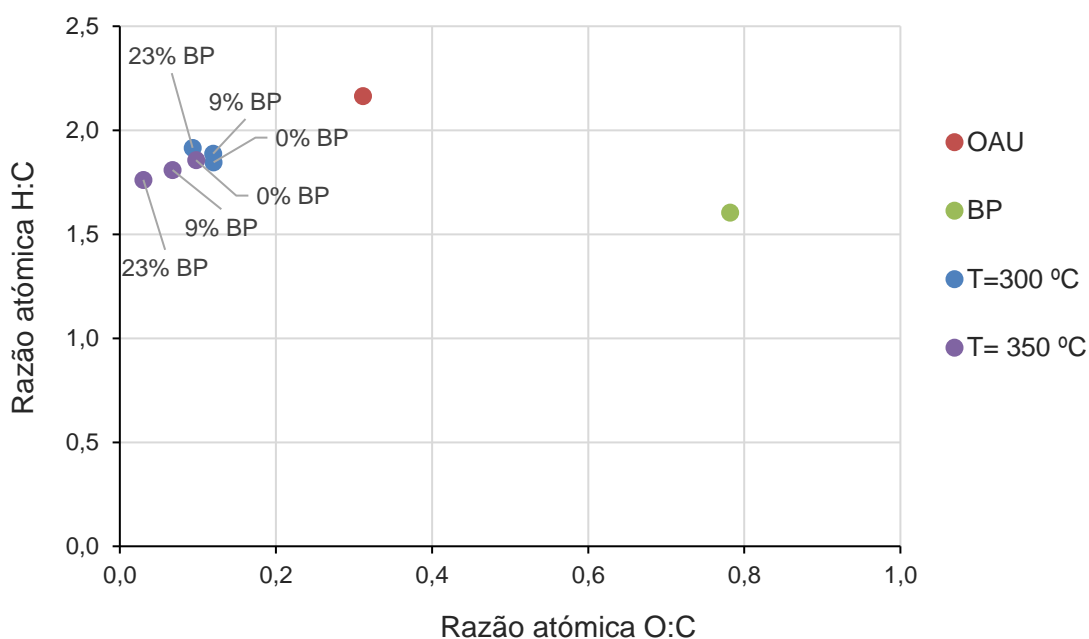


Figura 5.5 – Diagrama de van Krevelen dos reagentes (OAU e BP) e dos bio-óleos da pirólise do OAU com incorporação de 0%, 9%, 23% e 38 %m/m de BP, obtidos a 300 °C e 350 °C.

Como se pode observar, todos os bio-óleos apresentam uma razão O:C $\leq 0,12$ significativamente inferior às matérias-primas iniciais incluindo o OAU que apresenta uma razão O:C de 0,31. O facto de os bio-óleos com incorporação de 9% ou 23% de BP

apresentarem razões O:C inferiores à biomassa de pinho e ao próprio OAU indica que nestes produtos líquidos se concentra a componente carbonosa das matérias-primas, enquanto os produtos oxigenados foram recuperados essencialmente nos produtos gasosos e biocarvões justificando por exemplo as maiores razões O:C destes últimos.

As reações que contribuem para a desoxigenação do bio-óleo foram mais efetivas a 350 °C do que a 300 °C, como esperado, pela maior energia térmica disponível. A taxa de incorporação de BP afetou a desoxigenação dos bio-óleos de forma análoga ao observado para os biocarvões e este efeito foi mais evidente a 350 °C.

Na Figura 5. 6 representam-se os PCS dos bio-óleos de pirólise a 300 °C e 350 °C (Tabela 5. 5) e das misturas de reagentes correspondentes (Tabela 5. 2).

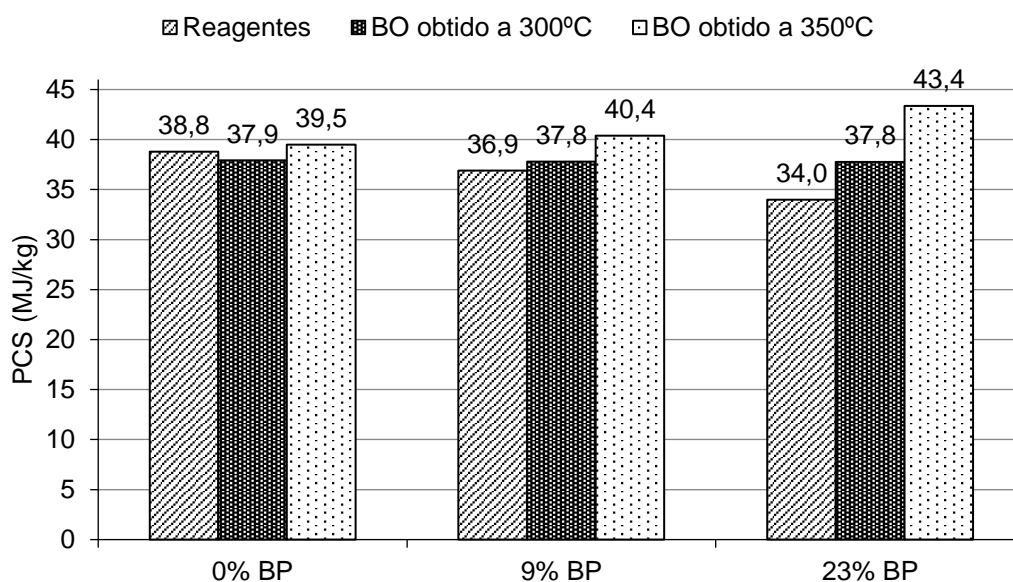


Figura 5. 6 – PCS dos bio-óleos de pirólise a 300 °C e 350 °C e das misturas dos reagentes correspondentes.

Apesar da incorporação da BP se traduzir numa diminuição do conteúdo energético das misturas iniciais, esse efeito não afetou negativamente o PCS dos bio-óleos; à medida que é incorporada mais BP, os bio-óleos de pirólise obtidos apresentam conteúdos energéticos crescentes (em particular a 350 °C), demonstrando que a presença da BP favoreceu a desoxigenação e densificação energética das matérias-primas. Este efeito já foi referido no caso dos biocarvões e pode resultar do efeito catalítico da fração mineral da

biomassa, em particular óxidos e carbonatos de cálcio, abundantes na biomassa de pinho e cujo efeito catalítico na desoxigenação de óleos vegetais é conhecida (Chiaromonti *et al.*, 2016).

Na Figura 5. 7 são mostrados os perfis cromatográficos do bio-óleo de pirólise com 0% de BP a 300 °C (vermelho) e a 350 °C (azul).

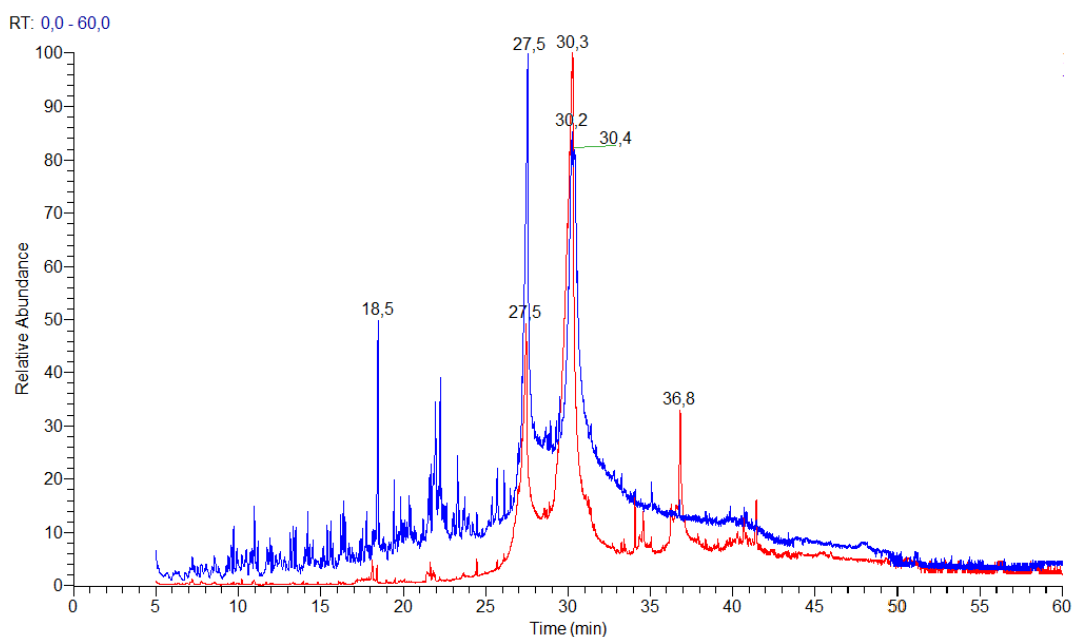


Figura 5. 7 – Perfis cromatográficos do bio-óleo de pirólise com 0% de BP a 300 °C (vermelho) e a 350 °C (azul).

Os perfis cromatográficos dos bio-óleos com 0% BP a 300 °C e 350 °C revelam forte presença de ácidos gordos C16:0 e C18:1, nos tempos de retenção de 27,5 min e 30,2-30,3 min, respetivamente. Comparando os dois perfis, no bio-óleo obtido a 350 °C é possível observar uma diversidade de componentes com tempos de retenção inferiores a 27,5 min e cujo espectro de massa revela que correspondem maioritariamente a hidrocarbonetos saturados e insaturados, produzidos por decomposição térmica da cadeia lateral dos ácidos gordos. Este resultado evidencia que a 350 °C a energia térmica disponível foi suficiente para promover a clivagem das ligações C-C dos ácidos gordos, enquanto a 300 °C ocorreu predominantemente a decomposição dos triglicéridos nos seus ácidos gordos constituintes, observando-se para além dos picos cromatográficos correspondentes aos ácidos palmítico e oleico um pico significativo a 36,8 min que

corresponde à monoleína, um monoglicérideo do ácido oleico, produzido durante o processo de decomposição de triglicéridos que contêm este ácido gordo. É interessante verificar que não se observam muitos compostos com tempos de retenção superiores ao do ácido oleico, especialmente a 350 °C, o que sugere que eventuais produtos com maior peso molecular formados por recombinação dos produtos primários da pirólise terão sido retidos sobretudo nos produtos sólidos (Oliveira, 2018).

A incorporação de biomassa na mistura inicial teve o efeito de reforçar as reações de decomposição das matérias-primas e dos seus componentes como os ácidos gordos, como se pode observar na Figura 5. 8 onde são comparados os perfis cromatográficos do bio-óleo de pirólise a 350 °C com 0% de BP (azul) e com 9% de BP (preto).

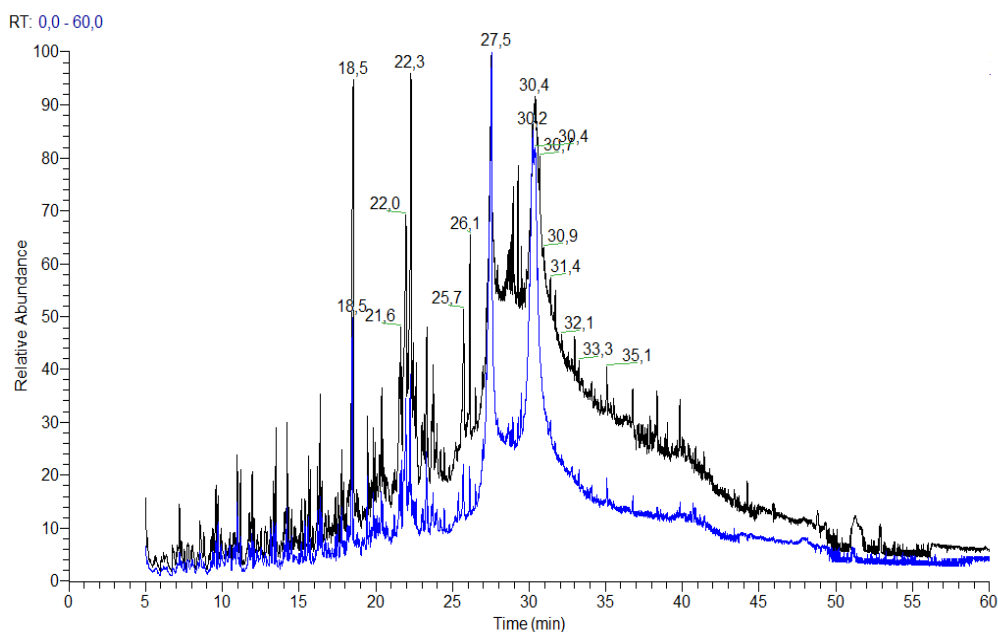


Figura 5. 8 – Perfis cromatográficos do bio-óleo de pirólise a 350 °C com 0% BP (azul) e com 9% BP (preto).

O efeito da presença de biomassa de pinho é observável no aumento dos picos cromatográficos detetáveis em tempos de retenção inferiores a 27,5 min e na intensidade destes picos, denotando uma decomposição mais extensa das misturas iniciais (Oliveira, 2018). Para além do efeito catalítico dos componentes inorgânicos da BP, a presença da biomassa afeta também a pressão de trabalho, uma vez que se traduz numa maior produção de componentes gasosos e líquidos (Xue *et al.*, 2015).

Para representar a distribuição de compostos nos diferentes perfis tendo em conta a sua concentração relativa, os perfis cromatográficos dos bio-óleos de pirólise obtidos a 300 °C e a 350 °C a partir de OAU ou da sua mistura com 9% de BP foram comparados com o perfil de uma mistura padrão de alcanos com número de carbonos de C7 a C30 e as áreas cromatográficas dos picos situados entre dois alcanos consecutivos foram somadas de forma a representar a distribuição de compostos num gráfico da área cromatográfica relativa em função do número de carbonos (Figura 5. 9).

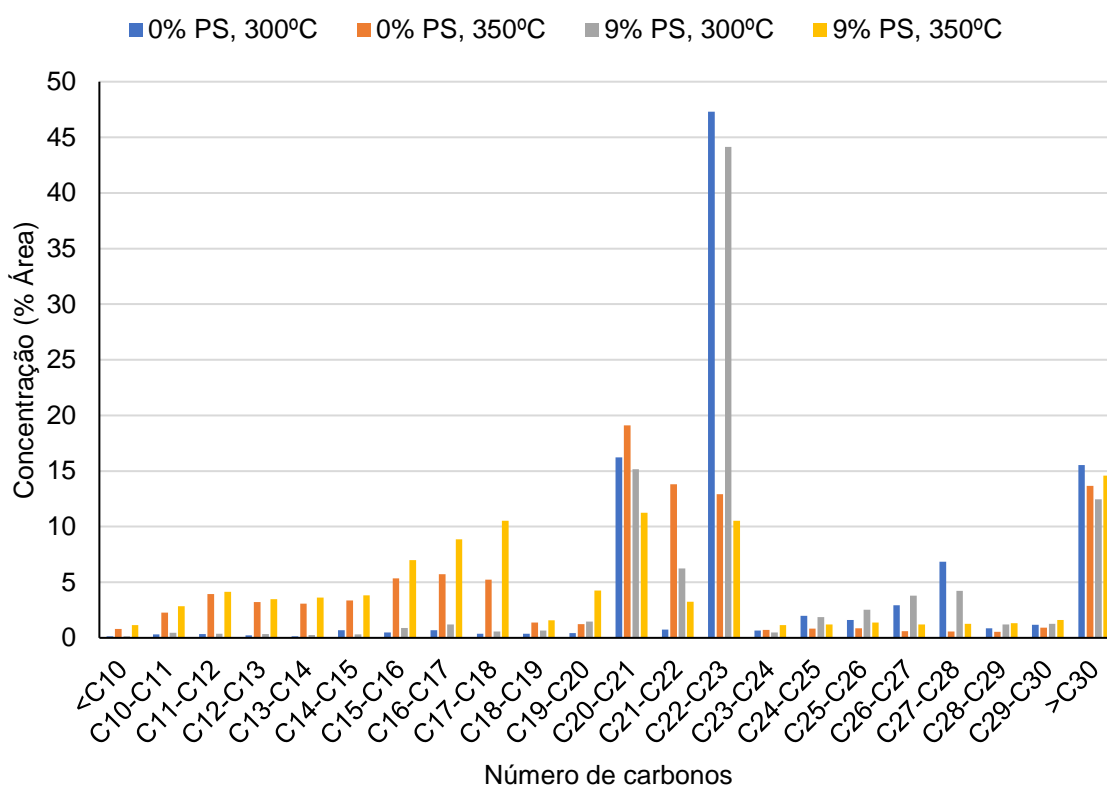


Figura 5. 9 – Distribuição dos componentes dos bio-óleos de pirólise em função do seu peso molecular.

Nesta representação é possível observar a diminuição acentuada dos componentes com tempos de retenção entre C22 e C23 e C24 a C28 que correspondem a ácidos gordos e monoglicerídeos, e aumento dos componentes com tempos de retenção inferiores ao C18 (octadecano), quando a temperatura sobe de 300 °C para 350 °C. Estes compostos com tempos de retenção inferiores ao C18 resultam da degradação termoquímica da cadeia lateral dos ácidos gordos maioritários (C16:0 e C18:1).

A presença de BP teve também um efeito seletivo sobre o OAU, observando-se uma redução nítida dos compostos pesados e o aparecimento de compostos leves entre C10 e C20. A fração mineral da biomassa terá promovido a clivagem catalítica originando produtos de mais baixo peso molecular (Lin, Huang and Chi, 2018).

Os compostos detetados para tempos de retenção superiores ao C30 (triacontano), que resultam da recombinação de produtos primários da pirólise, correspondem a cerca de 10% a 15% da área cromatográfica total. A distribuição pelo número de carbonos mostra uma mistura de compostos destiláveis semelhantes com componentes da gasolina e do gasóleo e com componentes mais pesados (na linha do fuelóleo). Assim estes bio-óleos correspondem a biolíquidos com elevado poder calorífico que podem ser utilizados para a produção de calor em caldeiras, mas não são adequados à utilização direta em motores de combustão interna, ou seja, não podem ser classificados como biocombustíveis.

A fase aquosa recuperada e separada do bio-óleo por decantação foi caracterizada quanto à sua massa volúmica e aos compostos fenólicos, estes últimos são apresentados na Tabela 5. 6. Estas fases aquosas podem ser utilizadas em digestão anaeróbia ou em gaseificação supercrítica dando origem a gases renováveis (metano, hidrogénio) existindo, portanto, a valorização energética por esta via (Abnisa *et al.*, 2014; Borole, 2017; Brooks *et al.*, 2018; Zhou, Brown and Wen, 2019; Liaw *et al.*, 2020).

Todas as amostras da fase aquosa apresentaram massas volúmicas compreendidas entre 1,028 g.ml⁻¹ e 1,045 g.ml⁻¹, revelando a dissolução de componentes orgânicos e inorgânicos neste efluente aquoso (Silva *et al.*, 2019, 2020).

Tabela 5. 6 – Teores de compostos fenólicos totais presentes na fase aquosa.

Amostras	9% BP		23% BP		38% BP	
	300	350	300	350	300	350
Fenólicos (mgEAG.l ⁻¹)	921,8±6,0	625,5±3,6	1354,3±20,4	1297,3±22,4	1328,3±26,6	1411,2±5,1

As concentrações de compostos fenólicos totais na fração aquosa variaram com a temperatura e com o teor de BP. A incorporação de BP favoreceu o teor de compostos fenólicos na fração aquosa, o que é expectável tendo em conta que estes compostos

se podem formar por despolimerização da lenhina (Cheng *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2020).

Já no caso da temperatura, observou-se um decréscimo do teor de fenólicos na fase aquosa quando a temperatura aumentou de 300 °C para 350 °C, para as misturas iniciais com 9% e 23% de BP. Este resultado pode ser uma consequência da adsorção destes componentes fenólicos nos produtos carbonosos que apresentam maior porosidade quanto maior a temperatura do processo (Xu *et al.*, 2011; Lazzari *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2019, 2020). Já no caso das misturas com 38% de BP este efeito não se observa, pois, a decomposição da lenhina poderá ter tido um efeito dominante para esta mistura com maior quantidade de BP.

A presença de uma fase aquosa separável observou-se nos ensaios com incorporação de BP e esta fase pode ter vários efeitos positivos na qualidade dos produtos finais do processo pois a água pode funcionar como um agente oxidante (Wilk *et al.*, 2020) e solvatar alguns produtos polares, tais como compostos fenólicos, prevenindo a sua dissolução no bio-óleo (Lazzari *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2019; Cheng *et al.*, 2020).

Na Figura 5. 10 são apresentados os perfis cromatográficos da fase aquosa das amostras com 9% de BP a 300 °C (vermelho) e com 38% de BP a 350 °C (preto).

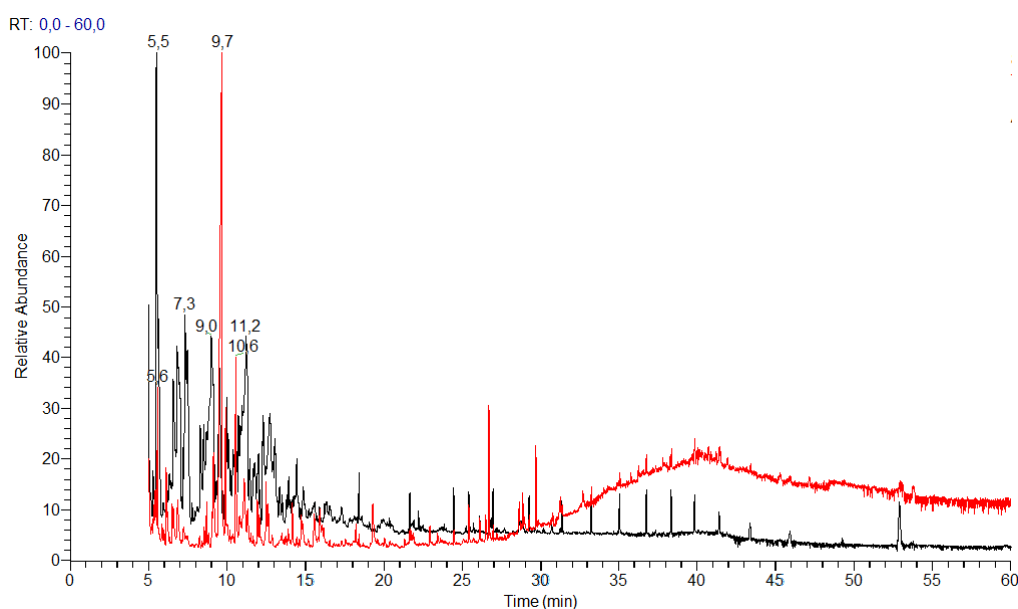


Figura 5. 10 – Perfil cromatográfico das fases aquosas obtidos da pirólise de misturas de OAU com 9% de BP a 300 °C (vermelho) e com 38% de BP a 350 °C (preto).

O efeito da adição de biomassa pode observar-se no perfil cromatográfico da fase aquosa obtida a 350 °C, a partir da mistura com 38% de BP, que apresenta concentrações mais elevadas de componentes com tempo de retenção inferior a 20 min, onde predominam os compostos fenólicos, ácidos orgânicos e alguns aromáticos simples.

5.3.5 Características dos produtos gasosos

Foram realizadas análises a uma única amostra de gás de pirólise do OAU com incorporação de 23,0% de BP a 300 °C. Os resultados desta análise mostram forte presença de dióxido de carbono (63,8%) monóxido de carbono (15,4%) e azoto (13,8%). Esta é a composição típica dos produtos gasosos da pirólise de biomassa ou de óleos vegetais (Xue *et al.*, 2015). O dióxido de carbono e o monóxido de carbono resultam das reações de eliminação dos grupos carboxilo (-COOH) e carbonilo (-CO) por descarboxilação e descarbonilação, enquanto o azoto corresponde a algum ar residual contido no reator no início do processo após estabelecimento do vácuo inicial.

Os gases hidrocarbonetos (4,9%) e o hidrogénio (2,1%) apresentaram teores baixos, pois estes compostos tendem a reagir com os produtos primários da pirólise durante a fase de arrefecimento contribuindo para a estabilização destes produtos e formação dos produtos secundários (Bridgwater and Peacocke, 2000).

O poder calorífico inferior desta amostra foi estimado, com base na concentração dos seus principais componentes individuais (Waldheim, 2001), tendo sido obtido um valor baixo de 4,5 MJ.Nm⁻³. Apesar deste valor baixo, os produtos gasosos podem ser energeticamente valorizados contribuindo para as necessidades energéticas do processo pirolítico (Kan, Strezov and Evans, 2016).

5.3.6 Balanço mássicos e energéticos

Na Tabela 5. 7 são mostrados os valores calculados da densificação energética (DE) e da energia recuperada (ER) por cada produto bem como da eficiência energética (η) do processo de pirólise. Nesta avaliação foram apenas considerados os produtos sólidos e

líquidos e não se incluiu a recuperação de calor dos produtos do processo nem o conteúdo calorífico dos gases.

Tabela 5. 7 – Valores calculados da densificação energética e da energia recuperada por cada produto bem como da eficiência energética do processo.

Amostra		PCS (MJ.kg ⁻¹)			Rend.		DE		ER (%)			η
		Reag.	Produtos						B.O.	Carvão	B.O.	
BP (%m/m)	Temp. (°C)		B.O.	Carvão	B.O.	Carvão	B.O.	Carvão				Total (%)
0	300	38,8	37,9	24,3	82,6	0,8	1,0	0,6	80,6	0,3	80,9	77,7
	350		39,5	29,9	76,5	1,0	1,0	0,8	77,9	0,8	78,7	75,0
9	300	36,9	37,8	33,3	68,0	5,1	1,0	0,9	69,3	4,6	73,9	70,3
	350		40,4	35,5	63,8	5,7	1,1	1,0	69,9	5,5	75,4	71,1
23	300	34,0	37,8	34,0	36,9	20,4	1,1	1,0	41,1	20,4	61,5	57,7
	350		43,4	36,6	31,5	21,5	1,3	1,1	40,2	23,2	63,4	59,1
38	300	31,0	--	34,5	24,3	28,1	--	1,1	--	31,3	--	--
	350		--	32,0	23,8	25,5	--	1,1	--	27,0	--	--

Legenda: Tem. – Temperatura; Reag. – Reagentes; B.O. – Bio-óleo; Rend. - Rendimentos

Na Figura 5. 11 representa-se o fator de densificação dos bio-óleos e dos biocarvões em função do respetivo rendimento mássico.

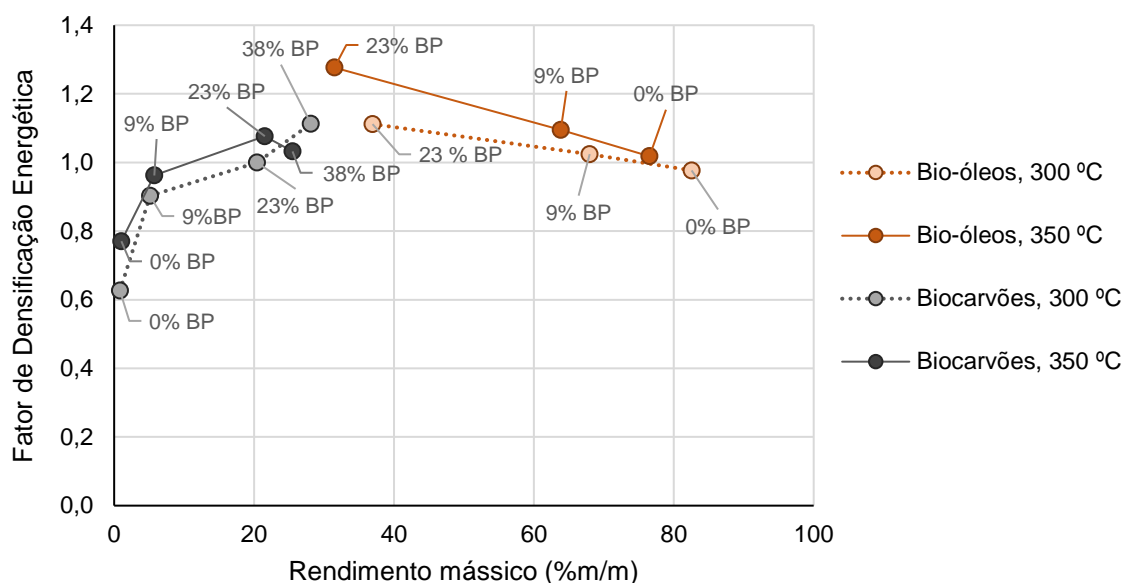


Figura 5. 11 – Representação do fator de densificação dos bio-óleos e dos biocarvões em função do respetivo rendimento mássico.

Como se pode observar na Figura 5. 11 a densificação energética (DE), tanto de bio-óleos como de biocarvões, foi favorecida quer pelo aumento de temperatura quer pela taxa de incorporação de BP.

A DE dos bio-óleos foi geralmente superior à dos biocarvões indicando que foi nestes produtos líquidos que se concentrou a fração carbonosa das matérias-primas.

Em particular, os bio-óleos produzidos a partir de misturas com BP apresentaram conteúdos energéticos iguais ou superiores aos das matérias-primas ($DE \geq 1$), evidenciando, portanto, uma concentração de componentes oxidáveis. Os biocarvões obtidos a partir de misturas com 23% e 38% de BP apresentaram teores de cinzas de 5,9% e 6,4% respetivamente, valores superiores às matérias-primas correspondentes (1,0% e 1,7%, valores estimados a partir do teor de cinzas da BP). Este maior teor de cinzas poderia justificar uma redução do seu poder calorífico, mas tal não se observou provavelmente devido à presença de bio-óleo retido na estrutura do biocarvão, como já foi referido anteriormente.

A ER do bio-óleo é decrescente e a do carvão é crescente tal como os rendimentos mássicos respetivos. A energia recuperada (ER) total diminui quando se aumenta a taxa

de incorporação da BP e deve-se à redução abrupta de rendimento mássico do bio-óleo. A ER para 350 °C é sempre superior a 300 °C, com exceção da amostra com 0% de BP.

Na Figura 5. 12 representa-se o poder calorífico superior dos produtos em função da energia recuperada.

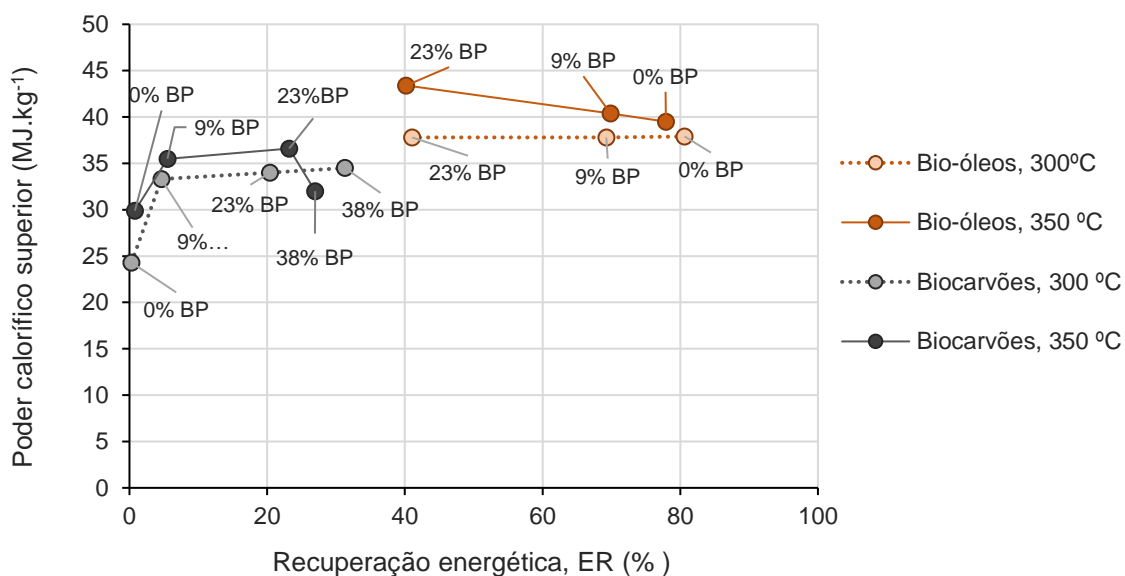


Figura 5. 12 – Representação do poder calorífico superior dos produtos em função da energia recuperada.

Como se pode observar, a adição de biomassa de pinho (BP), a 350 °C, permitiu obter bio-óleos com maior poder calorífico, mas causou uma diminuição acentuada da recuperação de energia nos produtos líquidos, como consequência da diminuição do respetivo rendimento mássico. Assim o processamento das misturas de OAU e BP, a 350 °C, permitiu obter bio-óleos e carvões como melhores características combustíveis com uma redução moderada da eficiência energética global (de 80,9% para 63,4%).

A eficiência energética (η) é sempre inferior à energia recuperada total por terem sido considerados os gastos energéticos necessários à pirólise (processo endotérmico).

Na Figura 5. 13 representa-se o poder calorífico superior dos produtos sólidos e líquidos em função da eficiência energética (η) do processo.

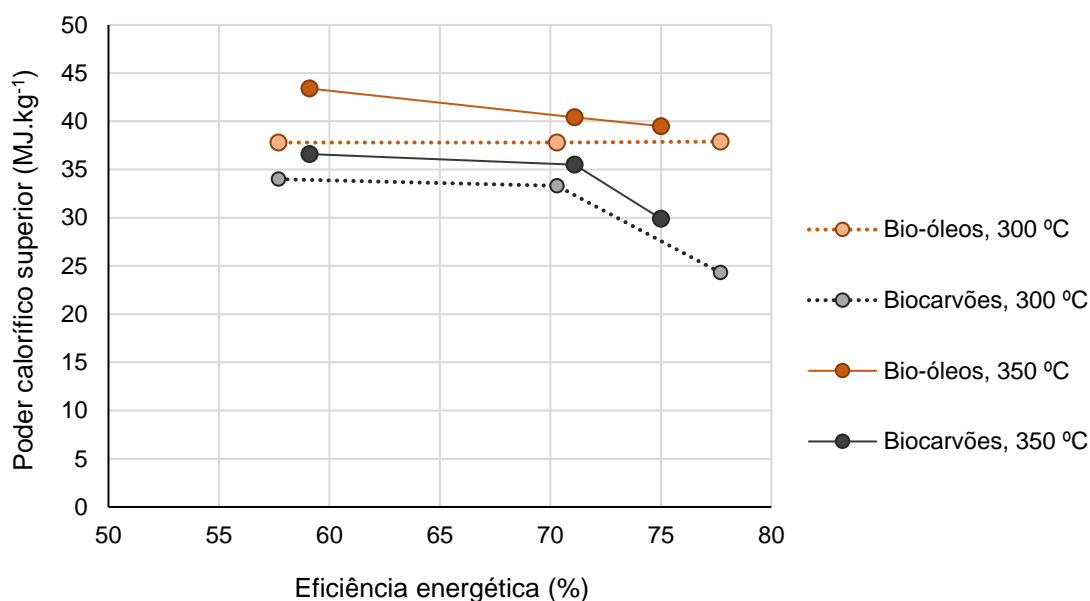


Figura 5. 13 – Poder calorífico superior dos produtos sólidos e líquidos em função da eficiência energética (η) do processo.

A melhor eficiência energética foi obtida a 300 °C, para 0% de BP (77,7%), mas esta condição corresponde também a bio-óleos e biocarvões com o poder calorífico mais baixo. O aumento de temperatura para a conversão de OAU (0% BP) permitiu sobretudo aumentar o poder calorífico dos subprodutos sólidos, mas como o seu rendimento mássico é baixo observa-se uma redução significativa da eficiência global do processo.

A incorporação de BP para taxas de 9% e 23% traduziu-se num aumento do poder calorífico de bio-óleos e biocarvões e redução da eficiência energética pois a presença de biomassa favorece a formação de fase aquosa que não contribui para a recuperação de energia. No entanto, observou-se que o aumento de temperatura de 300 °C para 350 °C, permitiu aumentar simultaneamente o poder calorífico de produtos sólidos e líquidos e a eficiência energética do processo, o que significa que a incorporação de biomassa entre 9% e 23% favoreceu a recuperação da componente carbonosa nos produtos sólidos e líquidos. No entanto a eficiência energética sofre uma redução considerável (de 71,1% para 59,1%) quando a taxa de incorporação de BP sobe de 9% para 23%, sendo o aumento de poder calorífico apenas de 7% para os bio-óleos e de 3% para os biocarvões.

5.4 CONCLUSÕES

A pirólise a baixa temperatura provou ser eficaz na obtenção simultânea de bio-óleos e biocarvões com elevado poder calorífico.

Embora o rendimento de biocarvões na pirólise de lípidos (0% BP) seja tipicamente baixo, a incorporação de biomassa lenhocelulósica permitiu aumentar a formação de subprodutos sólidos obtendo-se assim dois biocombustíveis diferentes:

a) os biocarvões cujo rendimento e poder calorífico aumentaram com a incorporação da biomassa de pinho; e

b) os bio-óleos cujo poder calorífico aumentou com a incorporação de biomassa de pinho, mas o respetivo rendimento mássico diminuiu.

Os conteúdos energéticos dos bio-óleos produzidos a partir de misturas de OAU e BP e dos biocarvões produzidos a partir destas misturas com taxas de incorporação de 23% ou 38%, superaram o conteúdo energético das respetivas matérias-primas ($DE \geq 1$).

A ocorrência de duas frações líquidas perfeitamente separadas (aquosa e orgânica) indicam que as condições experimentais usadas na pirólise (nomeadamente a temperatura baixa) foram favoráveis à eliminação de água eventualmente emulsificada no resíduo lipídico e da água e do oxigénio presentes na biomassa de pinho.

A eliminação da água emulsionada e de constituição na forma de uma fase aquosa que retém alguns produtos polares, tais como compostos fenólicos, obsta à sua dissolução no bio-óleo ajudando à sua melhoria. As funções oxigenadas dos carvões terão ficado também retidas na fase aquosa.

A pirólise a baixa temperatura (condições moderadas) permite a conversão de resíduos lipídicos de baixa qualidade em combustíveis sólidos e líquidos; em particular, a taxa de incorporação de 9% permite obter biocombustíveis com poder calorífico melhorado (aumento de $5,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$ para os biocarvões e de $0,9 \text{ MJ.kg}^{-1}$ para os bio-óleos), com uma redução de apenas 3,9% na eficiência energética do processo.

Este método permite valorizar resíduos lipídicos de muito baixa qualidade, contendo água, ácidos gordos livres ou impurezas sólidas que dificultam ou impedem a sua conversão eficiente em biodiesel ou outros biocombustíveis líquidos e que por isso são ainda frequentemente depositados em aterro sanitário. A sua co-pirólise na presença de resíduos de biomassa permite obter biocombustíveis sólidos e líquidos adequados para a produção de calor e eletricidade em caldeiras de combustão, em substituição parcial ou total de combustíveis fósseis como carvão, fuelóleo ou gás natural.

Capítulo 6

Carbonização hidrotérmica e destilação simultânea de misturas de lípidos e materiais lenhocelulósicos

RESUMO

Para este trabalho foram realizados um conjunto de ensaios baseados numa variante ao processo de conversão hidrotérmico que inclui a destilação simultânea; este processo foi testado com misturas que combinam um biolíquido (óleo vegetal ou bio-óleo de pirólise), biomassa de pinho, um solvente polar (água ou etanol) e gásóleo fóssil visando recuperar os compostos destiláveis. Para implementar esta técnica foi usada uma montagem semelhante à de uma destilação simples.

O gásóleo e todos os componentes destiláveis foram recuperados e a fração não destilável foi sujeita a transformação. Os líquidos destiláveis foram recuperados na forma de duas fases imiscíveis: uma orgânica composta por hidrocarbonetos e por componentes voláteis não polares; e outra aquosa que contém água emulsionada com os componentes orgânicos polares libertados. A fração não destilável foi sujeita a decomposição e a rearranjos produziu biocarvões com conteúdos energéticos ($19,9\text{-}27,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$) superiores à biomassa original ($17,4 \text{ MJ.kg}^{-1}$); a fortificação com hidrocarbonetos pesados terá ajudado a aumentar o conteúdo energético dos biocarvões. A biomassa de pinho terá tido um efeito sinérgico na desoxigenação do óleo vegetal e dos bio-óleos de pirólise eliminando o oxigénio.

Este processo, que decorreu à pressão atmosférica e a temperaturas inferiores a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, poderá ser usado para promover a valorização energética dos óleos residuais e para melhorar os bio-óleos de pirólise sem fazer uso de catalisadores e com menos consumo de energia que a pirólise.

6.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, um número considerável de trabalhos tem abordado a conversão termoquímica de biomassa e resíduos na presença de água, para obter materiais com elevado teor de carbono, que poderão ser biocarvões ou bio-óleos, dependendo das matérias-primas utilizadas (Toor, Rosendahl and Rudolf, 2011; Kumar, Olajire Oyedun and Kumar, 2018; Shen, 2020). Estes processos são designados como carbonização ou liquefação hidrotérmicas (HTC ou HTL), dependendo da natureza dos produtos principais, ou seja, se o processo origina maioritariamente carvões ou bio-óleos (Tekin, Karagöz and Bektaş, 2014). Relativamente aos processos tradicionais de carbonização ou pirólise, a carbonização hidrotérmica (HTC) permite atingir uma conversão comparável, utilizando temperaturas inferiores, como resultado do papel da água como agente hidrolítico e oxidante suave (Erdogan *et al.*, 2015).

Petrovic *et al.* (2016) submeteram bagaço da uva a vários ensaios de HTC tendo caracterizado os produtos (hidrocarvão e a água do processo). O estudo, realizado entre 180 °C e 220 °C, revelou que o hidrocarvão obtido a 220 °C exibia um potencial energético considerável e elevada porosidade e a água do processo continha diferentes componentes oxigenados tais como ácidos orgânicos e compostos fenólicos (Petrović *et al.*, 2016).

Lokahita *et al.* (2017) propuseram o uso da HTC para efetuar a reciclagem das embalagens do *Tetra Pak* permitindo produzir hidrocarvões e recuperar os compósitos de alumínio. Foram realizados um conjunto de nove ensaios entre 200 °C e 240 °C e tempos de residência entre 0 min e 60 min. O tempo de residência e a temperatura apresentaram uma correlação positiva com o teor de carbono e o poder calorífico dos hidrocarvões e uma correlação negativa com o teor de cinzas. O diagrama de *van Krevelen* evidenciou que a desidratação foi uma das principais reações envolvidas no processo e na condição de 240 °C e 60 min o hidrocarvão produzido apresentou um poder calorífico de 25,2 MJ.kg⁻¹ comparável ao carvão sub-betuminoso (Baskoro Lokahita *et al.*, 2017).

Tradler *et al.* (2018) estudaram a viabilidade de uma instalação HTC, de dimensão ajustada a restaurantes, para a valorização de resíduos de alimentos. Os testes foram realizados a 200 °C durante 6 horas tendo produzindo um hidrocarvão de alta qualidade e com propriedades de combustível semelhantes às da lenhite. Além disso, os autores

trataram com sucesso a fase líquida com radiação ultravioleta a fim de facilitar a descarga convencional. Por fim, concluíram que este tipo de equipamento (50 litros) começaria a gerar lucros após oito anos de operação (Tradler *et al.*, 2018).

Chopra *et al.* (2019) procederam à co-liquefação hidrotérmica (co-HTL) de biomassa de levedura oleaginosa e glicerol para obter um bio-óleo de poder calorífico elevado. A adição do glicerol permitiu obter um bio-óleo com um poder calorífico de 32 MJ.kg⁻¹ com um rendimento de cerca de 50 %m/m. A composição química deste bio-óleo mostrou abundância de ésteres, ácidos, fenólicos e hidrocarbonetos alifáticos com teores reduzidos de oxigénio (7-17 %m/m) e de azoto (2-3 %m/m). A energia recuperada pelo bio-óleo situou-se entre os 43% e os 62% (Chopra *et al.*, 2019).

Yuan *et al.* (2019) procederam à co-liquefação hidrotérmica (co-HTL) de algas e casca de arroz com etanol (solvente) para obter um bio-óleo. O rendimento máximo de bio-óleo foi obtido para a relação mássica 1:1 de algas e casca de arroz, com 50 %m/m de etanol, à temperatura de 300 °C durante 45 min. A liquefação hidrotérmica separada de algas e de casca de arroz apresentou rendimentos de bio-óleos de 26,0% e 45,6% respetivamente, enquanto a co-HTL destes materiais permitiu obter um rendimento de 44,7% – um aumento significativo de 71,7% em relação às algas e uma diferença insignificante em relação à casca de arroz. Os resultados do GC-MS mostraram que os principais compostos do bio-óleo de alga e casca de arroz obtidos apresentaram números de carbono na gama do gasóleo (C15-C20) e da gasolina (C5-C12) respetivamente. A co-HTL permitiu reduzir em cerca de 9,3% os compostos aromáticos do bio-óleo relativamente ao bio-óleo obtido por HTL da casca de arroz. As diferenças de rendimento e de composição dos bio-óleos obtidos a partir de HTL ou co-HTL confirmam o efeito sinérgico entre a alga e a casca de arroz durante o processo de co-HTL (Yuan *et al.*, 2019).

Shen (2020) realizou uma revisão sobre carbonização hidrotérmica (HTC) de resíduos de biomassa e de plástico e concluíram que este processo pode converter diferentes resíduos sólidos orgânicos em produtos com valor agregado (ou seja, sólidos com propriedades semelhantes a carvão), a temperaturas moderadas (180-250 °C) e à pressão de vapor de saturação da água a essas temperaturas (2 MPa a 10 MPa). Embora a densificação energética dos produtos aumente para temperaturas mais altas, a maior eficiência energética é alcançada a temperaturas modestas. A co-HTC de biomassa e

de plásticos halogenados (por exemplo, PVC) pode melhorar a remoção do cloro da componente plástica e dos componentes inorgânicos da fração de biomassa, melhorando assim as propriedades combustíveis dos produtos formados (Shen, 2020).

Recentemente foi proposta uma variante da carbonização hidrotérmica que opera à pressão atmosférica, ou seja, corresponde a uma conversão vapotérmica, pois envolve não água líquida acima de 100 °C, mas sim vapor de água superaquecido acima do ponto de ebulição normal. Nesta variante, misturas ternárias de biomassa lenhocelulósica + lamas de hidrocarbonetos + gasóleo foram submetidas a aquecimento até destilar todo o gasóleo adicionado. Durante este processo designado por carbonização hidrotérmica e destilação simultânea (SD-HTC) a biomassa e a componente sólida das lamas combinam-se e sofrem carbonização pois a gama de destilação do gasóleo atinge temperaturas às quais a decomposição termoquímica destes materiais ocorre. Por outro lado, o processo foi designado como hidrotérmico pois a água contida nas lamas e aquela que se liberta da biomassa é transitoriamente retida no reator a temperaturas superiores a 100 °C, devido a limitações de transferência de massa decorrentes da presença do gasóleo pelo que o vapor de água superaquecido pode contactar com os restantes materiais e contribuir para a sua conversão (Oliveira, 2019). Utilizando a SD-HTC foi possível obter um destilado que continha alguns componentes hidrocarbonetos das lamas e um carvão de elevado poder calorífico, sendo também toda a água e componentes polares dos produtos recuperados na forma de uma fase aquosa imiscível com o destilado (Oliveira, 2019).

Neste trabalho pretendeu-se utilizar o processo de SD-HTC para avaliar o fracionamento de bio-óleos de pirólise, na presença de biomassa de pinho e gasóleo. O objetivo é co-destilar os componentes voláteis com o gasóleo adicionado e proporcionar uma matriz carbonosa (a biomassa de pinho) que ao ser convertida em carvão constitui uma fase sólida onde os componentes mais pesados dos bio-óleos se podem adsorver. O papel da água neste processo foi avaliado através da sua adição ao reator ou no recipiente de recolha dos destilados. O processo foi também aplicado a óleos vegetais usados para avaliar o seu grau de decomposição nestas condições.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Identificação das misturas usadas no processo

A Figura 6. 1 representa a instalação experimental utilizada nos ensaios de SD-HTC, correspondendo as duas modalidades de operação: a) SD-HTC - W_{in} – a água é adicionada ao reator que contém a biomassa e o biolíquido e b) SD-HTC - W_{out} – a água é adicionada ao recipiente de recolha dos destilados.

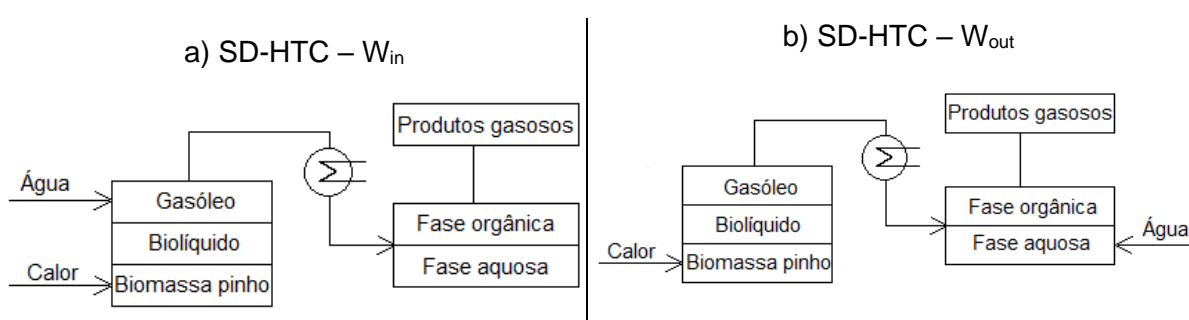


Figura 6. 1 – Esquema do projeto experimental: Destilação simultânea e conversão hidrotérmica de misturas de biolíquido e biomassa de pinho na presença de gasóleo nas modalidades: a) com adição de água no reator (SD-HTC - W_{in}) ou b) com adição de água no recipiente de recolha dos destilados (SD-HTC - W_{out}).

Neste sistema o gasóleo teve as funções de proporcionar uma corrente de vapor orgânico que vai promover a co-destilação de componentes voláteis do biolíquido e de favorecer a dissolução de alguns componentes pesados do biolíquido permitindo a sua difusão mais fácil para os poros do carvão formado.

A presença da biomassa visa contribuir para o rendimento mássico de biocarvão e assim viabilizar a formação de uma estrutura carbonosa disponível para a adsorção de componentes mais pesados do biolíquido. A fração mineral da biomassa pode também contribuir para as reações de decomposição dos componentes do biolíquido e assim favorecer a formação de compostos orgânicos destiláveis.

A adição da água no vaso reacional visa, aumentar a quantidade de água que está disponível para reagir com os componentes do biolíquido e com a biomassa,

promovendo a sua degradação hidrotérmica. À medida que é destilada esta água constitui-se uma fase aquosa onde podem ser retidos os componentes mais polares do bio-líquido.

A adição de água no recipiente de recolha dos destilados retira-a do vaso reacional e, portanto, diminui esse tipo de reações, no entanto, permite que a fração polar dos compostos orgânicos destilados possa dissolver-se na fase aquosa mantendo, portanto, a partição entre compostos destilados.

Nos ensaios de SD-HTC foram utilizados biolíquidos como o bio-óleo resultante da pirólise de lípidos (BOL), bio-óleo resultante da pirólise de biomassa de pinho (BOP) e óleo de girassol usado (OGU), que foram misturados com biomassa de pinho de forma a atingir uma concentração de 56 %m/m na mistura (Tabela 6. 1).

Tabela 6. 1 – Codificação das misturas e identificação das matérias-primas usadas e das proporções entre as mesmas.

Código mistura (*) (%m/m)	Massa (g)						
	BOL	OGU	BOP	BP	Gasóleo	Água	Etanol
BP100+W _{in}				100	56	22	
BOL56+BP44+W _{in}	56			44	56	22	
BOL56+BP44+W _{out}	56			44	56	22	
BOL56+BP44+E _{in}	56			44	56		22
BOP56+BP44+W _{in}			56	44	56	22	
OGU56+BP44+W _{in}		56		44	56	22	
OGU56+BP44+W _{out}		56		44	56	22	

Legenda: BOL - Bio-óleo de lípidos; OGU - Óleo de girassol usado; BOP - Bio-óleo de pinho; BP - Biomassa de pinho.

(*) Para os códigos de mistura identificados com W_{in} a água foi colocada no reator e com W_{out} a água foi depositada no vaso de recolha de destilados.

A estas misturas foram adicionados gasóleo (no reator) e água (no reator ou no vaso de recolha de destilados) nas proporções indicadas na Tabela 6. 1.

Uma mistura de biomassa de pinho + gasóleo + água (sem adição de biolíquido) foi sujeita ao mesmo processo como termo de comparação (BP100+W_{in}).

Num dos ensaios de SD-HTC utilizou-se como solvente prótico o etanol, em vez de água, para avaliar a influência do tipo de solvente polar utilizado nas características dos produtos finais; a mistura convertida nesse caso foi com bio-óleo de pirólise de lípidos + biomassa de pinho + etanol (BOL56+BP44+E_{in}).

Os bio-óleos (BOL e BOP) foram obtidos previamente em testes de pirólise realizados a temperaturas entre 400 °C e 600 °C. O OGU é um óleo residual descartado por uma fábrica de batatas fritas. A biomassa de pinho foi cedida pela empresa CMC Biomassa que a utiliza para produzir pellets de biomassa e corresponde a biomassa residual florestal e industrial com predominância de resíduos de processamento de pinho e materiais de pinho em fim de vida. Esta biomassa já foi fornecida triturada, mas foi crivada com um peneiro de 450 µm para melhor definição do tamanho de partículas das amostras utilizadas nos ensaios. O gasóleo foi adquirido num distribuidor comercial (Galp) e correspondeu ao gasóleo simples; o etanol (96 %v/v) foi adquirido à empresa Laborspirit (Portugal).

6.2.2 Configuração experimental e recolha dos produtos

Para a implementação do processo SD-HTC foi usada uma montagem semelhante a uma destilação simples. Para cada teste os constituintes da mistura foram colocados no vaso reacional e destilados à pressão atmosférica até serem recolhidos todos os componentes voláteis. Os compostos volatilizados foram condensados utilizando um condensador de Liebig, refrigerado com água à temperatura ambiente, e foram recolhidos num erlenmeyer refrigerado em banho de água e gelo e ligado à instalação através de uma alonga de vácuo. Os gases produzidos e não condensados foram recolhidos num saco Tedlar, ligado à saída lateral da alonga de vácuo. Os produtos sólidos (biocarvões) foram retirados do vaso reacional após o arrefecimento. As fases aquosa e orgânica foram separadas por decantação.

Os rendimentos de produtos líquidos e sólidos do processo foram determinados gravimetricamente e expressos em percentagem. Os rendimentos dos gases foram calculados por diferença.

6.2.3 Caracterização das matérias-primas e dos produtos

A concentração dos principais componentes dos produtos gasosos foi determinada utilizando um cromatógrafo modelo Varian 450-GC (GC-TCD). O poder calorífico inferior (PCI) dos produtos gasosos foi estimado a partir da concentração dos componentes principais e dos PCI dos componentes tabelados (Niessen, P.E and B.C.E.E., 2010).

A fração orgânica foi filtrada e passada por sódio sulfato anidro puro (Na_2SO_4) para eliminar resíduos de água emulsificados, antes de se proceder à sua caracterização analítica.

A massa volúmica, a composição elementar, o poder calorífico superior (PCS), os grupos funcionais e os compostos orgânicos foram determinados para a fração orgânica e para as matérias-primas líquidas. A massa volúmica foi determinada gravimetricamente. A composição elementar (C, H, N e S) foi determinada usando um analisador modelo Thermo Finnigan Flash EA 112 CHNS e a concentração de oxigénio obtida por diferença. Para determinar o PCS foi usado um calorímetro modelo C200, uma estação de pressurização com oxigénio da atmosfera de reação modelo C248 e cápsulas de gel modelo C9 tudo da marca IKA. Os valores do PCS foram obtidos indiretamente usando a equação 6.1:

$$m_{total} * PCS_{total} = m_{gel} * PCS_{gel} + m_{comb} * PCS_{comb} \quad (6.1)$$

Para identificação dos grupos funcionais foi usado um espectrofotómetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) da marca Nicolet iS10, Thermo Scientific (TS); para recolha dos espectros e identificação das bandas principais foi usado o programa OMNIC propriedade do equipamento. Foi realizada a análise cromatográfica para identificar os compostos orgânicos utilizando dois equipamentos da marca Focus GC e Polarisc MS da Thermo. Os principais hidrocarbonetos foram identificados por co-injeção dos padrões correspondentes (Sigma-Aldrich, Ref^a 49451-U).

A massa volúmica, os açúcares redutores, os fenólicos totais, a acidez total, a carência química de oxigénio (CQO) e a carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) foram determinados para a fase aquosa. A massa volúmica foi determinada como anteriormente descrito. O teor de açúcares redutores foi determinado seguindo o método do reagente 3,5-dinitrosalicílico (DNS) (Gail Lerenz Miller, 1959). O teor de compostos fenólicos totais foi determinado seguindo o método de Folin-Ciocalteau (Singleton, Orthofer and Lamuela-Raventós, 1998; Rover and Brown, 2013). O teor de acidez total foi determinado por volumetria através de uma adaptação ao método 402 do *Standard Methods for de Examination of Water and Wastewater* (Greenberg, Arnold E & Trussell, R. Rhodes & Clesceri, Lenore S & Franson, 1985). Para quantificar a CQO foi usada uma adaptação do método 522B do *Standard Methods for de Examination of Water and Wastewater* (Greenberg, Arnold E & Trussell, R. Rhodes & Clesceri, Lenore S & Franson, 1985). Para determinar a CBO₅ foi usada a metodologia descrita no manual dos respirómetros Oxitop. Os ensaios da CBO₅ foram levados a efeito durante 5 dias num sistema incubado a 20 °C em frascos escuros contendo agitadores magnéticos e sensores Oxitop.

A composição elementar, o conteúdo energético, o teor de cinzas e a composição mineral foram determinados para os sólidos. Para a composição elementar foi usado um equipamento da marca Thermo Scientific Flash 2000 CHNS-O. Para o PCS foram usados o calorímetro e a estação de pressurização supramencionados sem cápsulas de gel. Os procedimentos usados para a determinação do teor de cinzas constam do CEN/TC 335 – *Solid biofuels*. Para determinar a composição mineral foi usado um analisador de fluorescência por raios X (XRF) da marca Thermo Scientific Niton XL3t Gold+.

O PCI dos sólidos e da fração orgânica foram estimados usando a equação 6.2 (ASTM D249, 2002):

$$PCI(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) = PCS - 0,2122 \times H(\%) \quad (6.2)$$

6.2.4 Indicadores energéticos

A densificação energética (DE) do produto foi calculada pela equação 6.3 (Yeoh et al., 2018):

$$DE = \frac{PCS_{\text{produto}}}{PCS_{\text{reagentes}}} \quad (6.3)$$

A energia recuperada (ER) pelo produto foi calculada pela equação 6.4 (Cheng *et al.*, 2018):

$$ER = \frac{m_{\text{produto}}}{m_{\text{reagentes}}} * 100\% * DE \quad (6.4)$$

A eficiência energética do processo (η) foi calculada pela equação 6.5 (Guo *et al.*, 2018):

$$\eta = \frac{(m_g \times PCS_g) + (m_{fo} \times PCS_{fo}) + (m_c \times PCS_c)}{m_s \times PCS_s + m_l \times PCS_l + Q_c} \quad (6.5)$$

onde

$$Q_c = Q_{da} + Q_{dc}$$

e

$$Q_{dc} = Q_{d1} + Q_{d2} = c_p * m * \Delta t + mL_i$$

em que: m_g , m_{fo} , m_c são respetivamente as massas de gás, da fase orgânica e do carvão obtidos; PCS_g , PCS_{fo} e PCS_c são o poder calorífico superior, em base tal e qual, do gás, da fase orgânica e do carvão; m_s e m_l são as massas da matéria-prima sólida e líquida introduzidas no vaso reacional; PCS_s e PCS_l são o poder calorífico superior, em base tal e qual, dos mesmos reagentes; Q_c é a energia consumida no processo; Q_{da} e Q_{dc} são respetivamente a energia necessária para destilar a água presente na biomassa sólida e o combustível (Collazo *et al.*, 2012).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Características das matérias-primas

Na Tabela 6. 2 são apresentadas a composição elementar, a massa volúmica e o poder calorífico superior (PCS) das matérias-primas usadas na formulação das misturas. A BP apresentou um teor de cinzas de 3,8 %m/m.

Tabela 6. 2 – Composição e propriedades das matérias-primas (como recebido).

Parâmetros	Gasóleo	BOL	BOP	OGU	Etanol	BP
Composição elementar (%m/m)						
C	84,9	78,6	69,8	76,8	46,9	48,3
H	13,2	11,1	12,6	11,7	13,1	7,6
N	0,0	0,0	1,6	0,0	0,0	1,1
S	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
O	1,9	10,3	15,5	11,5	40,0	43,0
Massa volúmica (g.cm ⁻³)	0,84	0,88	1,16	0,92	0,81	--
PCS (MJ.kg ⁻¹)	44,8	41,5	15,4	39,2	28,3	17,4

Legenda: BOL - Bio-óleo de lípidos; BOP - Bio-óleo de pinho; OGU - Óleo de girassol usado; BP - Biomassa de pinho.

A composição elementar e o conteúdo energético do BOL e do OGU mostram que estes biolíquidos apresentam semelhanças de composição e os valores encontrados para estes parâmetros estão de acordo com os encontrados na literatura (Sotelo-Boyás, Liu and Minowa, 2011; Isahak et al., 2012). A BP apresenta um teor de cinzas elevado, mas na gama dos encontrados por McKendry para diferentes tipos de biomassa (McKendry, 2002). O valor do PCS do BOP está em conformidade com o valor apresentado pela norma ASTM D7544-12 para o bio-óleo de pirólise (ASTM D7544-12(2017), 2017).

Na Figura 6. 2 são mostrados os espectros de infravermelhos (IV) dos três biolíquidos usados no processo SD-HTC: BOP, BOL e OGU.

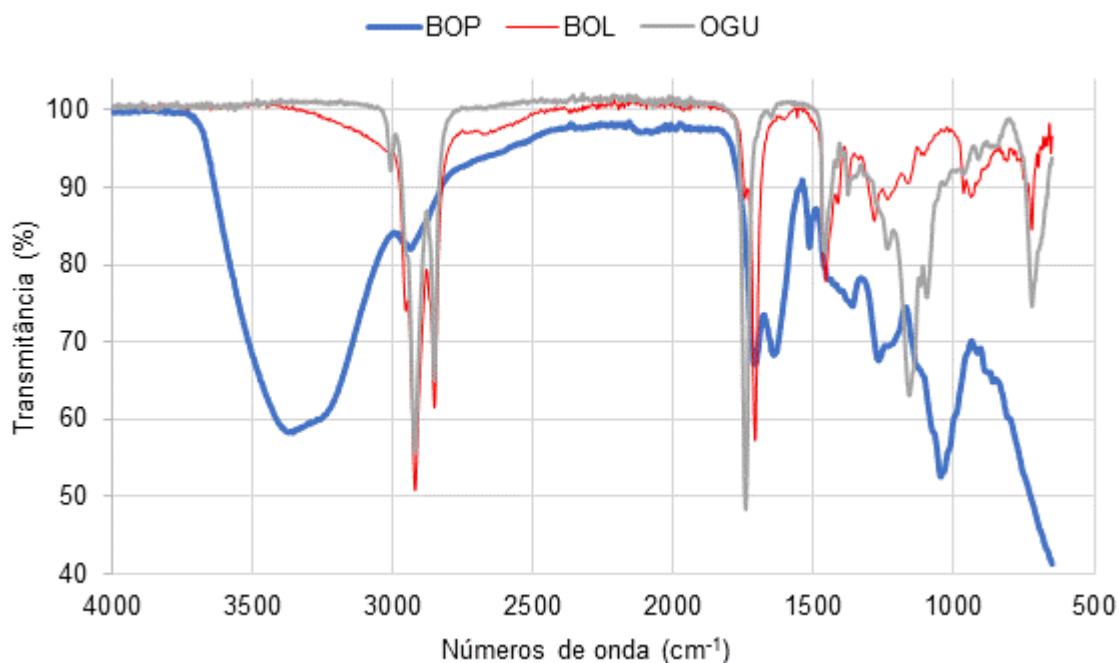


Figura 6. 2 – Espectros de IV dos três biolíquidos usados no processo.

O perfil de FT-IR evidenciou a semelhança entre o OGU e o BOL, o que era expectável tendo em conta que são dois biolíquidos relacionados, sendo o BOL obtido por pirólise do OGU. Em contrapartida as diferenças do perfil de FT-IR do BOP relativamente aos outros dois biolíquidos são coerentes com a sua diferente origem como derivado de biomassa lenhocelulósica.

Os três biolíquidos apresentaram uma banda comum, na região entre os 1850 cm⁻¹ e os 1650 cm⁻¹, relacionada a presença do grupo C=O (grupo carbonilo), o que sugere a presença de compostos como cetonas, aldeídos, ésteres ou o ácidos carboxílicos (Coates, 2006). Estes grupos funcionais são frequentemente encontrados em bio-óleos de pirólise (Apaydin-Varol *et al.*, 2014) e no caso do óleo vegetal usado correspondem ao grupo éster de triglicéridos e o grupo carboxílico de ácidos gordos livres.

A ausência de bandas de estiramento C-H do anel aromático entre os 3130 cm⁻¹ e os 3070 cm⁻¹, foi também comum aos três biolíquidos, indicando que ambos os bio-óleos de pirólise não apresentaram concentrações elevadas de compostos aromáticos.

Na Tabela 6. 3 são apresentados os números de onda das principais bandas do bio-óleo de pinho, do bio-óleo de lípidos e do óleo de girassol usado e os grupos funcionais atribuídos.

Tabela 6. 3 – Números de onda (cm^{-1}) das principais bandas do bio-óleo de pinho (BOP), bio-óleo de lípidos (BOL) e óleo de girassol usado (OGU) e os grupos funcionais atribuídos (Coates, 2006; OChemOnline, 2016).

BOP	BOL	OGU	Grupos funcionais atribuídos
3356	--	--	Estiramento O-H, álcoois
--	--	3009	Estiramento C-H, alcenos. Estiramento O-H, ácidos carboxílicos
--	2955	--	Estiramento C-H assimétrico/simétrico do grupo metilo, alcanos
2938	2922, 2853	2922, 2853	Estiramento C-H assimétrico/simétrico do grupo metileno, alcanos
--	--	1743	Estiramento simétrico C=O, ésteres
1712	1710	--	Estiramento C=O, cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos
1644	--	--	Estiramento C=C, alcenos. Estiramento C=N, iminas. Deformação N-H, aminas
1515	--	--	Estiramento N-O, compostos nitrogenados
--	1456	1457	Estiramento do anel aromático
--	1456, 1377	1457, 1377	Deformação C-H assimétrica/simétrica dos grupos metilo e metileno, alcanos
1362	--	--	Deformação O-H, álcool, fenol. Estiramento N-O, compostos nitrogenados
--	1285	--	Estiramento C-O, ésteres aromáticos. Deformação OH no plano
--	--	1238	Estiramento C-O, éteres
1269	--	--	Estiramento C-O, ésteres, éteres. Estiramento C-N
--	--	1159	Estiramento C-O, ésteres, álcoois. Deformação C-H no plano do anel aromático
--	--	1097	Estiramento C-O, éteres, álcoois. Deformação C-H no plano do anel aromático
--	966	--	Deformação C=C, alcenos

BOP	BOL	OGU	Grupos funcionais atribuídos
--	813, 722	722	Deformação C=C, alcenos. Deformação C-H fora do plano do anel aromático

O bio-óleo de pinho apresentou como características distintivas a presença de uma banda muito significativa aos 3356 cm^{-1} , correspondente à presença do grupo hidroxilo bem como outras bandas associadas à presença de grupos funcionais oxigenados como álcoois, fenóis, cetonas alifáticas e ácidos carboxílicos. O bio-óleo de pinho apresentou também bandas de menor intensidade que os dois outros bio-óleos na zona de 2700 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , correspondentes a hidrocarbonetos saturados e insaturados, indicando menores concentrações destes compostos no BOP relativamente ao BOL e ao OGU.

O bio-óleo de lípidos (BOL) apresentou bandas significativas nos comprimentos de onda correspondentes a alcanos e alcenos, ácidos carboxílicos de cadeia longa, ésteres aromáticos, compostos tipicamente presentes neste tipo de bio-óleos como resultado da decomposição termoquímica de triglicéridos e ácidos gordos (Apaydin-Varol *et al.*, 2014).

O óleo de girassol usado (OGU) apresentou bandas correspondentes significativas nos números de onda correspondentes a alcanos, alcenos, ésteres e ácidos carboxílicos como seria de esperar tendo em conta os seus componentes triglicéridos e ácidos carboxílicos de cadeia longa (Shi *et al.*, 2017).

Comparando o BOL com o OGU verifica-se que há uma redução da amplitude das bandas de estiramento da ligação C=O dos ésteres no BOL, que também é coerente com a quebra da ligação éster durante o processo de pirólise.

6.3.2 Rendimentos de produtos

Os rendimentos (η) de produtos sólidos, líquidos e gasosos resultantes da aplicação do processo SD-HTC às diferentes misturas são apresentados na Tabela 6. 4.

Tabela 6. 4 – Rendimentos de produtos gasosos, líquidos e sólidos do processo (%m/m).

Código mistura	Gás	Fase aquosa	Fase orgânica	Sólidos
BP100+W _{in}	14,3	28,9	32,4	24,4
<i>Efeito da adição de biolíquido</i>				
BOL56+BP44+W _{in}	6,4	21,8	60,4	11,4
OGU56+BP44+W _{in}	8,2	21,8	58,8	11,2
BOP56+BP44+W _{in}	6,8	42,1	33,2	17,9
<i>Efeito da natureza do solvente polar</i>				
BOL56+BP44+E _{in}	6,5	21,7	59,8	12,0
<i>Efeito da adição de água no vaso de recuperação</i>				
BOL56+BP44+W _{out}	5,4	10,3	69,6	14,6
OGU56+BP44+W _{out}	8,9	11,4	66,2	13,5

A mistura de referência (BP100+W_{in}) obteve os rendimentos mais altos de gás e de sólidos, como era expectável tendo em conta que neste ensaio não foram adicionados biolíquidos.

As misturas que incluem biolíquido produziram menos gás (cerca de metade ou menos), menos sólidos e mais líquidos que a mistura de referência. Os líquidos foram o principal produto ($61,3\% \leq \eta \leq 82,2\%$) do processo SD-HTC.

Nas misturas que incluíram BOL ou OGU predominou a fase orgânica, o que indica uma maior formação de compostos de baixa polaridade enquanto no caso da mistura com BOP a fase aquosa foi o produto maioritário, evidenciando a presença de componentes de média a alta polaridade e, portanto, solúveis na fase aquosa.

Usando a mistura de referência BP100+W_{in} como linha de base, a Figura 6. 3 mostra as diferenças de rendimentos dos vários produtos formados para as outras misturas utilizadas nos ensaios.

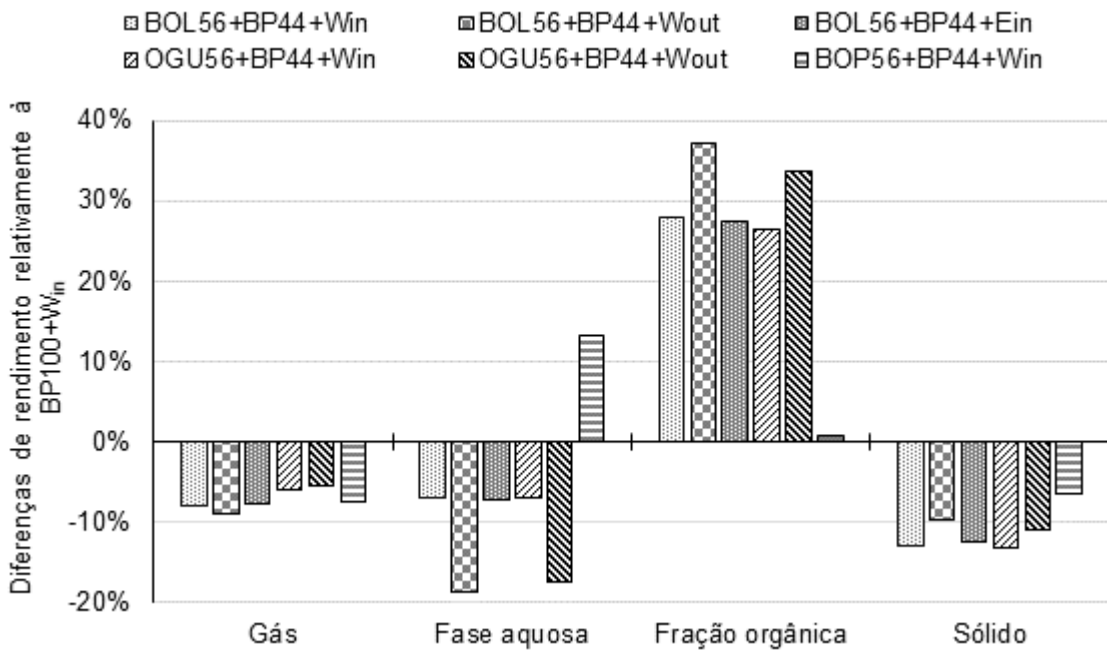


Figura 6. 3 – Diferenças de rendimento das misturas relativamente à mistura de referência BP100+W_{in}.

Para além dos referidos aumentos do rendimento da fração orgânica em todas as misturas que incluem biolíquido (acréscimos de 26,4% a 37,2%) e da fase aquosa na mistura que inclui BOP (acréscimo de 13,2%), observaram-se como referido, reduções do rendimento para os restantes produtos.

Quando a água foi colocada no vaso de recolha (BOL56+BP44+W_{out} e OGU56+BP44+W_{out}), observou-se um aumento dos rendimentos da fase orgânica, relativamente aos ensaios equivalentes com colocação da água no reator (BOL56+BP44+W_{in} e OGU56+BP44+W_{in}). Esta observação indicou que a presença de água no recipiente de recolha, durante todo o processo, contribuiu para a retenção dos componentes destilados, provavelmente por contribuir para um arrefecimento mais eficaz dos líquidos destilados em contacto com a água já fria por estar imersa no banho de gelo.

Por outro lado, a ausência de água no vaso reacional terá contribuído para o aumento da temperatura do processo favorecendo a decomposição da biomassa de pinho e a destilação de componentes com maior ponto de ebulição, contribuindo para a redução do rendimento de produtos sólidos (Wang *et al.*, 2018). No entanto, mesmo quando a

água não foi colocada no reator, existem moléculas de água em contacto com a mistura durante o processo, nomeadamente, a água contida nos bio-óleos, a água contida na biomassa e a água resultante das reações de desidratação. Observou-se a destilação desta fase aquosa durante o ensaio, detetada pela sua imiscibilidade com os destilados apolares e pelo aumento de volume da fase aquosa recolhida.

Em contrapartida os rendimentos de produtos não se alteraram significativamente pelo uso do etanol no vaso reacional em vez de água (BOL56+BP44+W_{in} e BOL56+BP44+E_{in}), o que indica que o etanol tem a mesma capacidade de dissolver os componentes polares do processo e foi recuperado na mesma proporção que a água.

No ensaio que envolveu a adição de OGU, com água no reator (OGU56+BP44+W_{in}) obtiveram-se rendimentos próximos dos obtidos com BOL em condições equivalentes (OGU56+BP44+W_{in}), mas ligeiramente inferiores para os produtos gasosos e líquidos, o que é compreensível tendo em conta que o BOL já sofreu um processo de decomposição durante a pirólise, contendo componentes de ponto de ebulição inferior. No entanto, tendo em conta que os triglicéridos, componentes dos óleos vegetais, apresentam pontos de ebulição na gama de 500 °C a 700 °C (Bezergianni, 2013), enquanto a gama de destilação do gasóleo é de 180 °C a 360 °C, parece evidente que o OGU sofreu alguma degradação termoquímica na medida em que originou quase tantos componentes destiláveis como o BOL.

6.3.3 Características dos produtos gasosos

O rendimento de produtos gasosos variou entre 5,4% e 8,9% pelo que avaliar a sua composição permite discutir a sua possível contribuição para as necessidades de calor do processo. Na Tabela 6. 5 são mostradas as composições e os PCI estimados para os produtos gasosos do processo SD-HTC para as misturas de BOL, OGU e BOP com biomassa de pinho e água. Os gases dos ensaios BP100+W_{in} e BOL56+BP44+E_{in} não foram recolhidos.

Tabela 6. 5 – Composição e poder calorífico inferior (PCI) estimado dos produtos gasosos.

Código mistura	BOL56+	BOL56+	OGU56+	OGU56+	BOP56+
	BP44+W _{in}	BP44+W _{out}	BP44+W _{in}	BP44+W _{out}	BP44+W _{in}
CO ₂	40,0	35,4	33,7	39,5	37,0
C ₂ H ₄	0,5	1,2	1,5	1,0	0,9
C ₂ H ₆	1,4	3,1	3,2	2,1	1,7
N ₂	20,6	14,8	1,8	14,3	19,5
CH ₄	5,1	11,0	9,1	6,2	9,2
CO	22,0	19,5	25,4	22,4	21,2
H ₂	5,8	7,8	7,0	6,4	7,1
Desconhecidos	4,6	7,2	18,4	8,2	3,3
PCI (MJ.Nm ⁻³)	6,4	9,9	10,1	7,6	8,4
PCI (MJ.kg ⁻¹)	4,6	7,8	8,9	5,8	6,3

A análise cromatográfica dos produtos gasosos mostra forte presença de dióxido de carbono (33,7-40,0%), seguindo-se o monóxido de carbono (19,5-25,4%), o que evidencia a ocorrência de reações de descarboxilação e decarbonilação das matérias-primas (Asomaning, Mussone and Bressler, 2014c). Observou-se também a formação de quantidades razoáveis de metano (5,1-11,0%) e de hidrogénio (5,8% a 7,8%) o que confirma que o processo envolve a clivagem termoquímica em condições de deficiência de oxigénio. Estas condições são garantidas pelo fluxo de gases produzidos no reator e que expulsam o ar residual presente na instalação no início do processo, mantendo-se depois esta condição essencialmente anaeróbia até ao final da destilação dos componentes voláteis e carbonização dos componentes pesados. Esta observação é confirmada pela baixa concentração de azoto (1,8-20,6%) registada para os produtos gasosos. A baixa concentração de azoto (1,8%) no ensaio OGU56+BP44+W_{in} pode ter resultado de uma fuga no sistema de recolha de gases, na fase inicial do ensaio, ou apenas de uma maior formação de outros produtos gasosos uma vez que o rendimento global de gases não diferiu significativamente neste ensaio. De qualquer forma, a eliminação do ar residual contido na instalação, pode ser efetuada de forma sistemática, estabelecendo o

vácuo no início do processo e assim aumentar a concentração relativa dos gases combustíveis e por consequência o poder calorífico dos produtos gasosos.

Para além do metano observou-se a formação de gases hidrocarbonetos, como o etano (C_2H_6) e o eteno (C_2H_4), que são produtos típicos da decomposição termoquímica de diferentes tipos de biomassa (Kruse *et al.*, 2010).

Observou-se a formação de produtos gasosos semelhantes tanto no caso dos bio-óleos de pirólise (BOL e BOP) como no caso do óleo de girassol usado (OGU), o que indica que a decomposição termoquímica das matérias-primas ocorreu para qualquer das misturas utilizadas, resultando na formação de 7,0% e 15,3% de gases hidrocarbonetos e 34,8% e 42,6% de gases combustíveis.

A presença de água no reator favoreceu as reações oxidativas da mistura BOL56+BP44+W_{in}, observando-se maior formação de CO₂ e CO e uma redução nas concentrações de CH₄, C₂H₆, C₂H₄ e H₂ relativamente ao ensaio equivalente, mas com colocação da água fora do reator (BOL56+BP44+W_{in}). Assim a colocação da água no reator não favoreceu a formação de gases combustíveis e por consequência o poder calorífico dos produtos gasosos, o que pode dever-se ao consumo de calor na vaporização de maior quantidade de água (Shafie, Al-attab and Zainal, 2018) e ao incremento de reações de oxidação dos produtos gasosos combustíveis (Funke, Reebbs and Kruse, 2013).

Já no caso do OGU a presença de água no reator beneficiou a formação de CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, H₂ e gases desconhecidos, relativamente ao ensaio equivalente com água fora do reator, o que parece indicar que a presença de maior quantidade de água no reator beneficiou as reações de formação destes produtos e consequentemente o poder calorífico dos produtos gasosos. Esse comportamento pode dever-se ao facto de o OGU ser um biolíquido que não foi previamente sujeito a um tratamento térmico pelo que a maior disponibilidade de água no reator favoreceu as reações de decomposição hidrolítica dos triglicéridos e dos ácidos gordos livres, nomeadamente as reações de hidrólise da ligação éster e de descarboxilação do grupo COOH (Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga and Hernández-Loyo, 2012; Z. Zhang *et al.*, 2017). Os produtos resultantes podem então ser mais suscetíveis à decomposição termoquímica do que os triglicéridos e ácidos gordos originais.

A composição dos produtos gasosos produzidos a partir da mistura de BOP56+BP44+W_{in} foi semelhante à composição dos gases obtidos a partir da mistura BOL56+BP44+W_{in}, mas apresentaram concentrações ligeiramente superiores de metano e hidrogénio o que beneficiou o poder calorífico desta fase gasosa. O PCI das amostras apresentam valores entre 6,4 MJ.Nm⁻³ e 10,1 MJ.Nm⁻³. O conteúdo energético dos gases deverá ser ligeiramente superior aos valores apresentados na Tabela 6. 5, há uma parcela de compostos entre 4,6% e 18,4% que não foram identificados.

O conteúdo energético exibido pelos produtos gasosos foi comparável ao poder calorífico de gases de síntese obtidos na gaseificação de biomassa (Valdés *et al.*, 2016; Mallick, Mahanta and Moholkar, 2017) o que evidencia o seu interesse como combustíveis, nomeadamente para assegurar as necessidades energéticas do próprio processo de SD-HTC.

6.3.4 Características da fração orgânica

A fração orgânica isolada no processo de SD-HTC contém uma parte substancial do gasóleo adicionado, uma vez que envolve a sua destilação, mas contém também componentes não polares dos biolíquidos adicionados bem como produtos não polares da decomposição dos biolíquidos e da biomassa de pinho, desde que estes sejam suficientemente voláteis para serem co-destilados com os componentes do gasóleo.

Na Tabela 6. 6 são apresentadas a massa volúmica, a composição elementar e o poder calorífico superior (PCS) para as frações orgânicas obtidas pelo processo SD-HTC, bem como para o gasóleo adicionado como termo de comparação.

Tabela 6. 6 – Propriedades das frações orgânicas obtidas pelo processo.

Código mistura	Massa volú- mica (g.cm ⁻³)	Composição Elementar (% m/m, b.s.)					PCS (MJ.kg ⁻¹)
		C	H	N	S	O	
Gasóleo	0,84	84,9	13,2	0,0	0,0	1,9	44,8
BP100+W _{in}	0,86	84,4	12,8	0,06	0,0	2,8	43,0
BOL56+BP44+W _{in}	0,86	84,1	13,7	0,07	0,0	2,2	44,0
BOL56+BP44+W _{out}	0,87	83,7	13,9	0,06	0,0	2,4	44,1
OGU56+BP44+W _{in}	0,88	82,1	13,4	0,06	0,0	4,5	43,0
OGU56+BP44+W _{out}	0,86	82,8	13,7	0,07	0,0	3,4	43,6
BOP56+BP44+W _{in}	0,86	81,9	13,4	0,05	0,0	4,6	42,9
BOL56+BP44+E _{in}	0,85	84,3	13,3	0,08	0,0	2,3	43,6

As massas volúmicas das frações orgânicas apresentaram valores compreendidos entre 0,85 g.cm⁻³ e 0,88 g.cm⁻³ que estão no mesmo patamar do BOL e abaixo dos valores do OGU e do BOP.

Todas as frações orgânicas apresentaram teores elevados de carbono ($\geq 81,9\%$), refletindo a presença de uma parte substancial dos componentes do gasóleo e dos componentes mais apolares dos biolíquidos e produtos de decomposição. No entanto as frações orgânicas apresentaram teores de oxigénio entre 2,2% e 4,6%, valores ligeiramente superiores ao teor de oxigénio do gasóleo e, portanto, um poder calorífico ligeiramente inferior ao valor de 44,8 MJ.kg⁻¹ obtido para o gasóleo. A redução do poder calorífico da fase orgânica foi mais acentuada para a mistura com BOP, como consequência do maior teor de compostos oxigenados neste biolíquido, seguindo-se as fases orgânicas das misturas com OGU que contêm ainda alguns produtos oxigenados resultantes da degradação dos triglicéridos. As fases orgânicas resultantes das misturas com BOL apresentaram poderes caloríficos de 44,0 MJ.kg⁻¹ e 44,1 MJ.kg⁻¹, os valores mais próximos do valor obtido para o gasóleo, pois o BOL já sofreu eliminação de oxigénio no processo de pirólise que o originou.

Os produtos de decomposição da biomassa de pinho (BP) dão um contributo equivalente em todos os ensaios e se apresentarem um elevado teor de oxigénio tenderão a ser retidos na fase aquosa e não na fração orgânica.

De notar que o PCS destas fases orgânicas foi substancialmente superior ao PCS das misturas iniciais de biolíquidos e biomassa que oscilou entre $16,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ e $30,9 \text{ MJ.kg}^{-1}$, avaliados como a média ponderada dos PCS dos seus componentes.

Embora seja quase residual, as frações orgânicas apresentam alguns compostos azotados na sua composição que terão provavelmente resultado da decomposição da BP (Samanya *et al.*, 2012).

A utilização de etanol não introduziu praticamente alterações na composição tendo-se verificado até uma ligeira diminuição do PCS.

A presença de água, dentro e fora do vaso reacional, não alterou profundamente a composição elementar dos produtos orgânicos e o poder calorífico superior até acabou por sair reforçado nos ensaios com presença de água fora do vaso racional.

As frações orgânicas obtidas mostram potencial para se tornarem combustíveis porque contêm um líquido orgânico hidrofóbico com conteúdo de oxigénio reduzido e densidade energética elevada (Tekin, Karagöz and Bektaş, 2014).

Nas Figura 6. 4, 6.5 e 6.6 são mostrados os espectros de IV de alguns produtos orgânicos para identificação dos grupos funcionais que foram melhorados ou enfraquecidos pelo processo SD-HTC. Nas três figuras pode-se observar, para o número de onda compreendido entre $2400\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$, a presença de duas bandas que são características do estiramento C-O das moléculas de dióxido de carbono e é devida às variações de CO_2 no ambiente que envolveu o equipamento.

Os produtos orgânicos mostram todos o mesmo espectro independentemente do biolíquido de partida.

Na Figura 6. 4 são mostrados os espectros de IV do BOL e das frações orgânicas do BOL56+BP44+W_{in} e do BOL56+BP44+E_{in}.

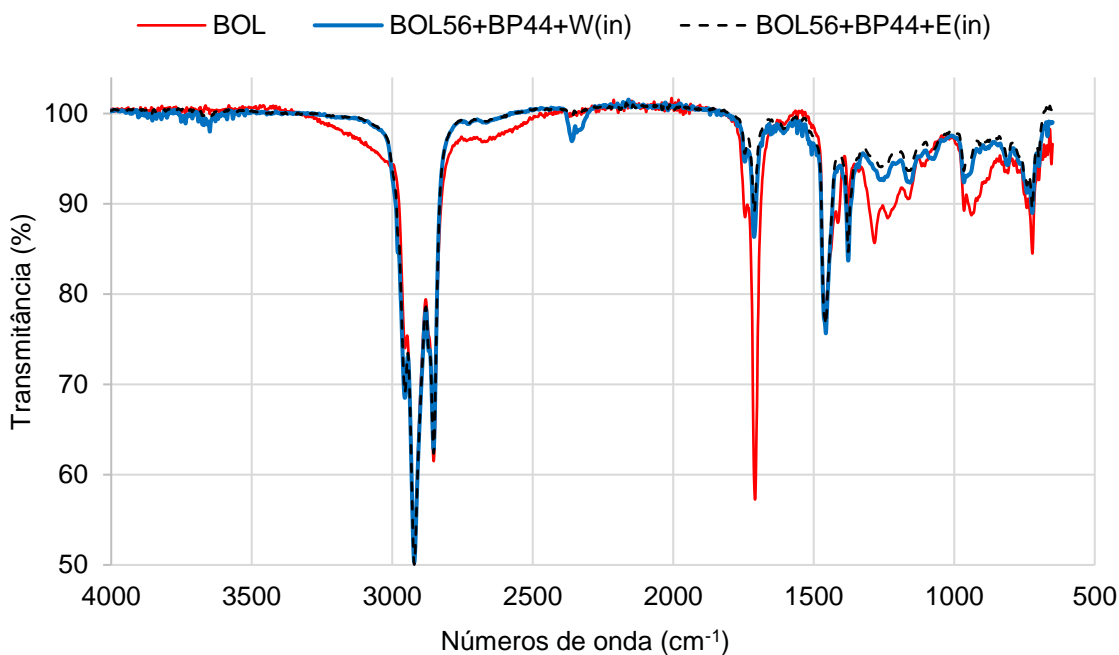


Figura 6. 4 – Espectros de IV do BOL e das frações orgânicas do BOL56+BP44+W_{in} e do BOL56+BP44+E_{in}.

Comparando os dois espectros da fração orgânica com o do BOL verifica-se que houve um enfraquecimento das bandas dos 1710 cm⁻¹, 1286 cm⁻¹ e 965 cm⁻¹ que correspondem ao estiramento do grupo carbonilo, do estiramento de ligações C-O em ésteres e da deformação da ligação C=C em alcenos. O enfraquecimento destas bandas indica que pode ter ocorrido eliminação de alguns destes grupos carbonilo por descarboxilação ou descarbonilação, bem como hidrólise de ligações C-O em ésteres e clivagem de algumas ligações duplas.

Os espectros das duas amostras do BOL56+BP44+W_{in} e do BOL56+BP44+E_{in} são semelhantes, contêm as mesmas bandas e praticamente a mesma amplitude, donde se pode concluir que o etanol não apresenta mais valias para este processo.

Na Figura 6. 5 são mostrados os espectros de IV do OGU e da fração orgânica do OGU56+BP44+W_{in}.

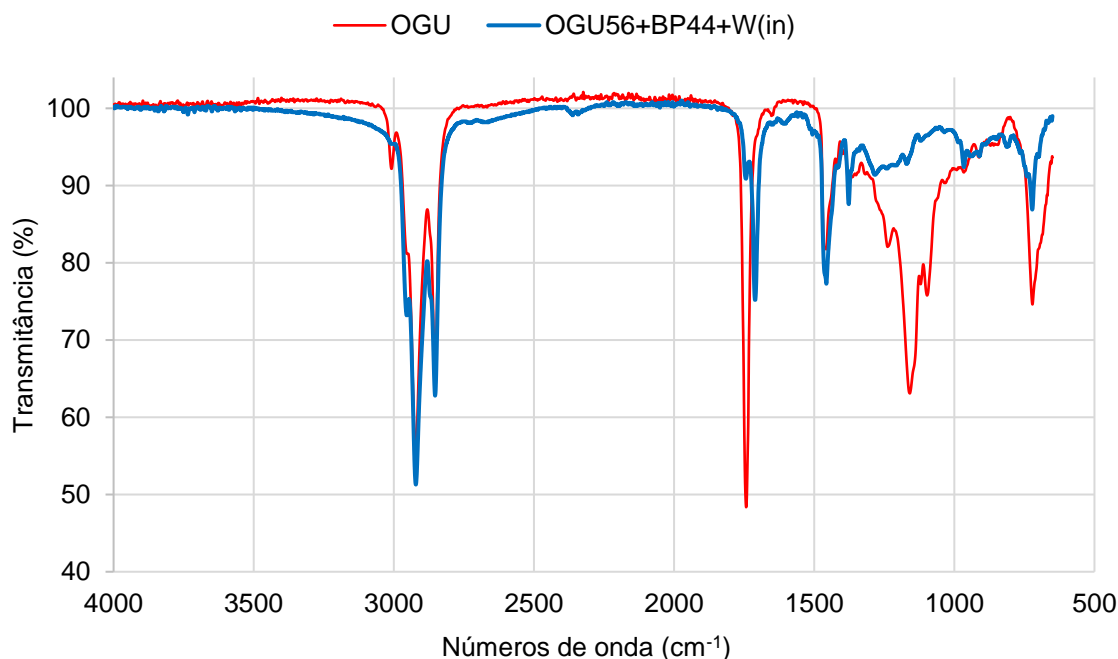


Figura 6. 5 – Espectros de IV do OGU e da fração orgânica do OGU56+BP44+W_{in}.

Comparando os dois espectros da Figura 6. 5 verifica-se o enfraquecimento das bandas dos 1743 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} e 722 cm^{-1} e o deslocamento da banda 1743 cm^{-1} para a direita do espectro. Estas alterações correspondem também a uma redução de funções carbonilo e quebra de ligações C-O em ésteres o que evidencia que os componentes presentes na fase orgânica do SD-HTC correspondem à degradação do OGU nomeadamente através de reações de eliminação destes grupos funcionais oxigenados. Comparando as Figura 6. 4 e Figura 6. 5 verifica-se que o enfraquecimento das bandas é mais acentuado para o OGU do que para o BOL, o que não é de estranhar, na verdade o OGU está a ser submetido, pela primeira vez, a um processo térmico mais vigoroso.

Na Figura 6. 6 são mostrados os espectros de IV do BOP e da fração orgânica do BOP56+BP44+W_{in}.

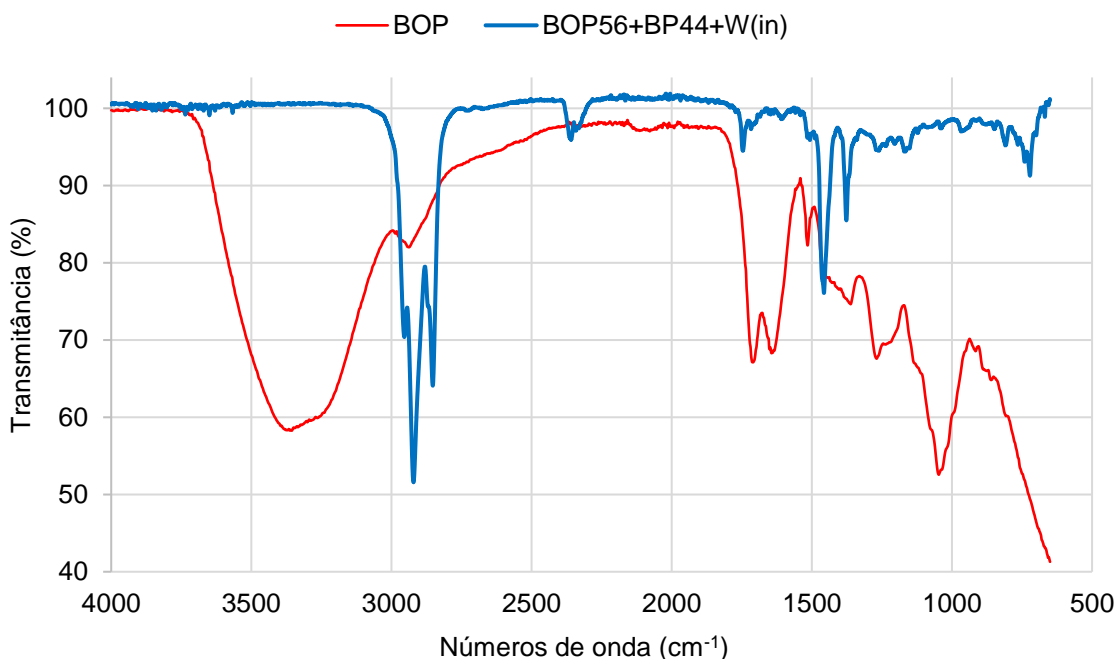


Figura 6. 6 – Espectros de IV do BOP e da fração orgânica do BOP56+BP44+W_{in}.

Dos três biolíquidos, o BOP foi aquele que mais alterações sofreu no processo SD-HTC. Comparando os dois espectros da Figura 6. 6 verifica-se o desaparecimento de algumas bandas em particular as que envolvem o grupo OH (3356 cm^{-1}) sugerindo terem ocorrido reações fortes de desidratação.

O BOP não parece ter interesse enquanto fonte de compostos orgânicos voláteis e apolares, mas o processo de SD-HTC pode ser equacionado como uma forma de melhoria não catalítica deste bio-óleo, recuperando uma parte dos seus componentes menos polares na fração orgânica, promovendo a separação da água e de outros componentes polares, e recuperando os restantes componentes de maior peso molecular nos produtos sólidos (biocarvões).

Esta abordagem pode constituir uma via de valorização energética destes bio-óleos, em alternativa à sua hidrodesoxigenação catalítica que implica a utilização de temperaturas elevadas e quantidades substanciais de hidrogénio (Isahak *et al.*, 2012).

As fases orgânicas foram ainda analisadas por GC-MS para avaliar a sua distribuição de componentes orgânicos e as respetivas áreas cromatográficas relativas.

Comparando os cromatogramas obtidos com o cromatogramas de uma série homóloga de alcanos analisados em condições semelhantes foi possível calcular o somatório das áreas cromatográficas relativas dos picos situados entre os tempos de retenção de dois alcanos sucessivos. Pela natureza desta técnica analítica é provável que esses componentes detetados tenham número de carbonos idêntico ou muito próximo do número de carbonos dos alcanos mais próximos o que nos permite avaliar de forma aproximada a distribuição de números de carbono dos componentes orgânicos destas fases orgânicas (Figura 6. 7).

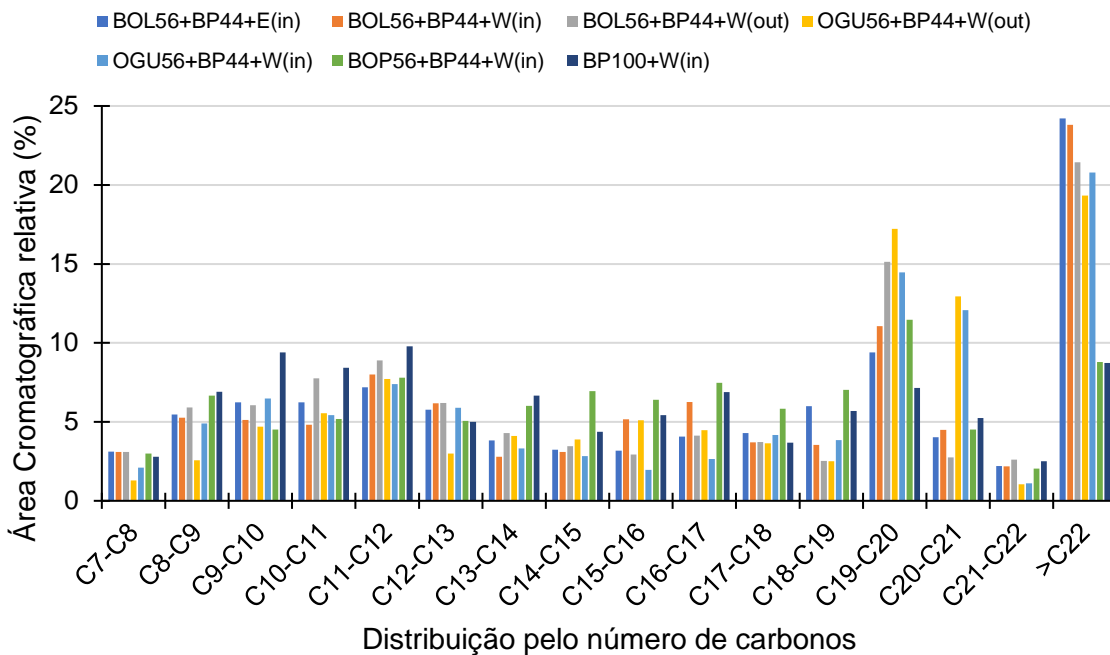


Figura 6. 7 – Distribuição dos compostos, por número de carbonos dos produtos orgânicos.

A Figura 6. 7 mostra que os produtos orgânicos apresentaram uma componente mais volátil com uma distribuição quase normal de componentes com 7 a 16 carbonos, um perfil tipicamente de querosene, mas também frações relevantes de componentes mais pesados, nomeadamente com 19 a 21 carbonos que pode ser integrada em gasóleo. Detetaram-se alguns compostos mais pesados, que apresentaram tempos de retenção correspondentes a alcanos com 22 a 40 carbonos e que são apresentados em conjunto como componentes com mais de 22 carbonos. Esta fração mais pesada tem pontos de ebulição muito elevados, provavelmente não atingidos durante o processo de SD-HTC,

mas o seu vapor pode ser arrastado pela corrente de componentes mais voláteis, um processo designado como destilação por arrastamento de vapor.

Esta fração mais pesada deve ser eliminada por destilação fracionada se as fases orgânicas se destinarem à utilização como aditivos de combustíveis fósseis (Sorate and Bhale, 2015) mas pode ser utilizada como biolíquido, para geração de calor em caldeiras (Guo, Song and Buhain, 2015; Sikarwar *et al.*, 2017).

A composição das fases orgânicas obtidas a partir das diferentes misturas apresentou um perfil semelhante, exceto a mistura BOP56+BP44+W_{in} e a mistura de referência BP100+W_{in} que registaram concentrações significativamente mais baixas de compostos com mais de 20 carbonos, o que indica que estes componentes mais pesados resultam de reações de condensação de componentes dos materiais lipídicos (BOL e OGU).

De realçar também, que estes resultados evidenciam que o óleo de girassol usado (OGU) claramente sofreu degradação termoquímica pois originou componentes com números de carbono inferiores a 18 e 16 carbonos, ou seja, componentes que resultaram da degradação dos seus ácidos gordos maioritários.

6.3.5 Características da fase aquosa

As fases aquosas, obtidas após decantação dos líquidos do processo SD-HTC, apresentaram massas volúmicas compreendidas entre 1,010 g.ml⁻¹ e 1,054 g.ml⁻¹ e apresentaram uma diversidade de componentes dissolvidos que requerem algum processo de tratamento ou valorização. Assim determinaram-se alguns parâmetros críticos de composição desta fase aquosa bem como das suas características de biodegradabilidade (Tabela 6. 7).

Tabela 6. 7 – Propriedades das fases aquosas obtidas pelo processo.

Código mistura	Açúcares redutores (g.l ⁻¹)	Teor fenólicos totais (g.l ⁻¹)	Acidez total (g.l ⁻¹ CaCO ₃)	CQO (gO ₂ .l ⁻¹)	CBO5 (mgO ₂ .l ⁻¹)	CBO5/ CQO
BP100+W(in)	33,5 ± 0,0	16,8 ± 0,6	31,2 ± 0,0	164,9	25000	0,152
<i>Efeito da adição de biolíquido</i>						
BOL56+BP44+W(in)	103,2 ± 2,6	15,9 ± 1,1	32,0 ± 0,6	206,2	25000	0,121
OGU56+BP44+W(in)	109,2 ± 8,6	15,2 ± 1,0	28,2 ± 0,3	226,8	25000	0,110
BOP56+BP44+W(in)	189,0 ± 1,8	26,4 ± 1,7	56,6 ± 0,3	371,1	25000	0,067
<i>Efeito da natureza do solvente polar</i>						
BOL56+BP44+E(in)	100,5 ± 8,5	29,7 ± 0,2	38,2 ± 0,3	804,1	200000	0,249
<i>Efeito da adição de água no vaso de recuperação</i>						
BOL56+BP44+W(out)	96,7 ± 4,4	15,8 ± 0,5	31,2 ± 0,0	206,2	25000	0,121
OGU56+BP44+W(out)	121,9 ± 5,1	17,0 ± 0,3	30,4 ± 0,0	226,8	0	0,0

Todas as amostras apresentaram teores de açúcares redutores elevados. As concentrações de açúcares nestes efluentes estão associadas à degradação da celulose e hemicelulose presentes na biomassa (Demirbas, 2000; Zhang *et al.*, 2019), por isso faz sentido que a concentração máxima tenha sido alcançada pela amostra que inclui BOP.

Todas as amostras apresentaram teores de fenólicos totais elevados. A amostras BOP56+BP44+W_{in} e BOL56+BP44+E_{in} apresentaram um aumento significativo dos teores de fenólicos totais, superiores a 55% relativamente à amostra com menor valor, apontando para a dissolução de compostos fenólicos do bio-óleo de pinho (BOP) na fase aquosa e do bio-óleo de pirólise de lípidos (BOL) no etanol, nas condições destes ensaios. Quando não está presente no reator uma fase polar adequada à dissolução e posterior co-destilação dos compostos fenólicos eles podem preferencialmente adsorver no biocarvão e, portanto, não serem recuperados na fase aquosa.

Tanto os açúcares redutores como os compostos fenólicos são considerados intermediários versáteis e vitais para a produção de uma grande variedade de combustíveis e produtos químicos de elevado valor acrescentado, demonstrando que o processo SD-

HTC pode ter potencial numa perspetiva de biorefinaria (Nakason, Panyapinyopol and Kanokkantapong, 2018).

Os valores elevados do teor de acidez total são transversais a todas as amostras e são devidos à presença de ácidos orgânicos resultantes da decomposição da fração lenhocelulósica, mais precisamente da conversão de produtos de açúcar como o 5-HMF (Nakason, Panyapinyopol and Kanokkantapong, 2018).

Os valores de CQO são extremamente elevados, tendo ocorrido um aumento significativo de CQO dos ensaios com adição de biolíquidos, relativamente ao ensaio de referência (BP100+W_{in}), demonstrando que os biolíquidos são uma fonte de componentes orgânicos polares que são posteriormente recuperados na fase aquosa contribuindo para o seu CQO. No caso particular do ensaio BOL56+BP44+E_{in}, o valor do CQO é especialmente elevado pois o próprio solvente (etanol) contribui para o CQO.

De notar que esta recuperação dos componentes polares dos bio-óleos na fase aquosa corresponde ao seu fracionamento, ou seja, permite a sua remoção da fase orgânica e dos produtos sólidos preferencialmente destinados à valorização energética.

Quando comparados com outros efluentes do processo de HTC descritas na literatura (sem a adição de fluido arrastador), as amostras em estudo apresentam valores significativamente mais altos pois nestes trabalhos a quantidade de água adicionada é significativamente superior pelo que existe um efeito de diluição sobre as espécies polares na fase aquosa (Stemann, Putschew and Ziegler, 2013; Li *et al.*, 2014; Mäkelä *et al.*, 2018; Tradler *et al.*, 2018). Por outro lado, o facto de no processo de SD-HTC se recuperar uma fase aquosa concentrada pode ser uma vantagem se se pretender recuperar estes componentes para valorização material.

Tendo em conta os valores elevados de CQO, foi avaliada a carência bioquímica de oxigénio CBO₅, e a biodegradabilidade desta fase aquosa, estimada como a razão CBO₅/CQO (Stedile *et al.*, 2015). Observou-se que os valores baixos obtidos para a razão CBO₅/CQO foram inferiores a 0,3 o que é indicativo de uma baixa biodegradabilidade destes efluentes, possivelmente devido à presença de compostos orgânicos com elevada toxicidade, que impedem o tratamento destes efluentes por via biológica (Berge *et al.*, 2011). Assim é recomendável que estas fases aquosas sejam sujeitas a um

processo de pré-tratamento para redução da sua carga orgânica e se for possível que alguns desses componentes sejam recuperados para valorização material essa opção pode contribuir para um melhor balanço económico do processo global.

6.3.6 Características dos sólidos

A formação de uma fase sólida (biocarvão) durante o processo de SD-HTC, propicia a obtenção de um produto transacionável adicional e fornece uma matriz carbonosa na qual os componentes mais pesados dos biolíquidos e dos produtos da sua decomposição se podem depositar.

Na Tabela 6. 8 são apresentadas a composição elementar, o teor de cinzas e o poder calorífico superior (PCS) dos sólidos obtidos no processo SD-HTC.

Tabela 6. 8 – Propriedades dos sólidos obtidos no processo SD-HTC.

Código mistura	Composição elementar (%m/m, b.s)					Teor de cinzas (%m/m b.s.)	PCS (MJ.kg-1)
	C	H	N	S	O ^(a)		
BP100+Win	63,7	4,4	1,7	0,0	12,2	18,0 ± 0,8	25,1
Efeito da adição de biolíquido							
BOL56+BP44+Win	67,6	5,0	1,4	0,0	7,6	18,4 ± 0,4	27,1
OGU56+BP44+Win	58,8	3,9	1,2	0,0	9,2	26,9 ± 0,7	24,1
BOP56+BP44+Win	62,1	5,0	1,4	0,0	12,8	18,7 ± 3,3	24,5
Efeito da natureza do solvente polar							
BOL56+BP44+Ein	65,2	5,0	1,5	0,0	6,8	21,5 ± 1,7	26,4
Efeito da adição de água no vaso de recuperação							
BOL56+BP44+Wout	52,8	5,2	1,1	0,0	18,4	22,5 ± 1,9	20,9
OGU56+BP44+Wout	50,4	4,4	1,2	0,0	18,8	25,2 ± 2,2	19,9

^(a) Oxigénio avaliado por diferença: O% = 100% - C% - H% - N% - S% - Cinzas%

Os biocarvões apresentaram teores elevados de cinzas (18% a 26,9%), como seria de esperar tendo em conta que no processo de SD-HTC são removidos os componentes

voláteis e semivoláteis por destilação, logo nos produtos sólidos vão concentrar-se os componentes minerais, não só da biomassa de pinho, mas também dos biolíquidos adicionados.

Por outro lado, os biocarvões agregaram uma parte significativa do conteúdo de carbono das matérias-primas, o que se traduziu em teores de carbono superiores ao da biomassa de pinho original (48,3%).

No caso das misturas com bio-óleo da pirólise de lípidos (BOL) com água ou etanol no reator, os biocarvões obtidos apresentaram um teor de carbono e um conteúdo energético superiores aos obtidos com a mistura de referência (BP100+W_{in}). O mesmo não se verificou quando a água foi colocada fora do reator o que significa que a presença de uma fase polar no reator favoreceu a migração de componentes não polares para a estrutura do biocarvão.

No caso do bio-óleo de pinho (BOP) e do óleo de girassol usado (OGU), a maior abundância de componentes oxigenados no meio reacional traduziu-se numa maior concentração de oxigénio nos biocarvões produzidos e conseqüentemente num menor poder calorífico. Também no caso do OGU, a presença de água no reator favoreceu a retenção de carbono nos produtos sólidos.

A presença de água no reator também pode favorecer as reações hidrotérmicas de decomposição da biomassa e dos materiais lipídicos, eliminando produtos oxigenados de baixo peso molecular que se vão concentrar nos produtos gasosos e na fase aquosa (Wang et al., 2018).

O PCS dos sólidos é tão elevado quanto os encontrados na lenhina (Ahmad and Subawi, 2013). A estrutura do carvão, como tinha verificado Yeoh, é distinta de um carvão de pirólise (Yeoh et al., 2018).

A composição mineral dos biocarvões foram determinadas e encontraram-se concentrações não vestigiais de Ca, Si, K, Fe, Ti, Zn, S, Cl, Pb e V. O sódio não foi detetado apesar de ser provável que esteja presente, por limitações das bibliotecas disponíveis para o processamento de dados. As principais ideias a reter desta análise são:

a) os carvões do SD-HTC apresentaram essencialmente os mesmos elementos que a biomassa de pinho, logo este componente deu o principal contributo para a fração mineral;

b) O cálcio, o silício e o potássio, por esta ordem, foram os elementos que marcaram maior presença nestas amostras e os teores variaram entre 3,9% e 6,6%, 0,9% e 4,3% e 0,6% e 1,2% respetivamente;

c) a composição mineral dos carvões provenientes das misturas com biolíquido é idêntica à amostra de referência (só com biomassa de pinho) logo o contributo dos biolíquidos foi minoritário para esta fração;

d) não há praticamente presença de metais pesados nas amostras.

6.3.7 Diagrama de van Krevelen das matérias-primas e dos produtos do processo SD-HTC

Na Figura 6. 8 representam-se dois diagramas, o da esquerda mostra a posição ocupada pelas matérias primas líquidas e os produtos orgânicos do processo e o da direita mostra a posição ocupada pela biomassa de pinho e pelos carvões do processo.

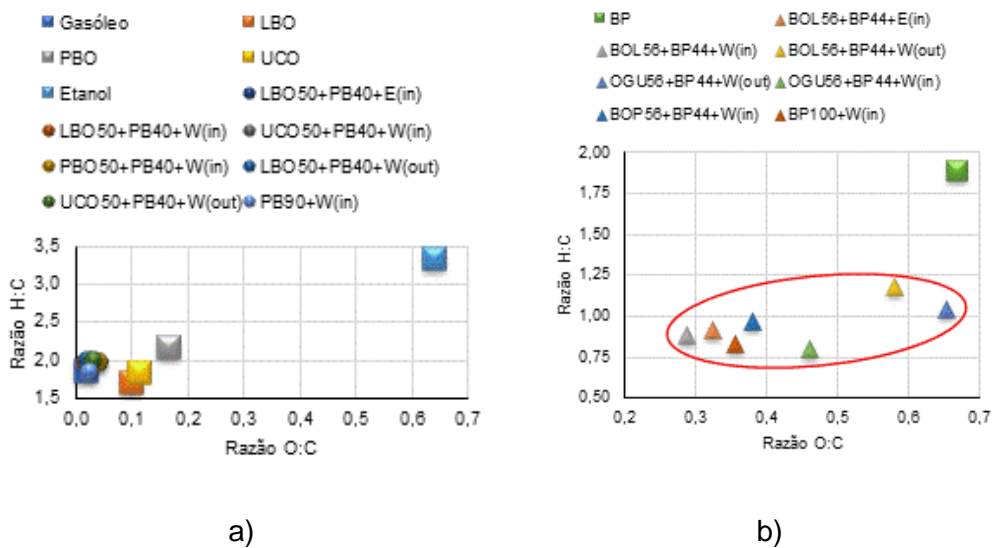


Figura 6. 8 – O diagrama a) mostra as matérias-primas líquidas e os produtos orgânicos do processo e b) mostra a biomassa de pinho e os carvões do processo

O diagrama da esquerda a) mostra que os produtos orgânicos se apresentam praticamente desoxigenados.

O diagrama da direita b) mostra que todos os carvões obtidos apresentam rácios H:C e O:C inferiores à da BP o que significa que ocorreu alguma desoxigenação dos materiais e perda de água (Lin et al., 2017).

O processo SD-HTC permitiu recuperar a fração mais interessante do ponto de vista energético (os produtos orgânicos) e separá-la das restantes.

6.3.8 Balanço mássicos e energéticos

Na Tabela 6. 9 são mostrados os valores calculados da densificação energética (DE) e da energia recuperada (ER) por cada produto bem como os da eficiência energética (η) do processo SD-HTC. Para os conteúdos energéticos dos reagentes considerou-se a média ponderada dos conteúdos energéticos para cada matéria-prima tendo em conta a sua proporção nas misturas iniciais.

Apresentam-se resultados da densificação energética e da recuperação energética para os produtos com maior relevância energética: a fração orgânica e os biocarvões. Os produtos gasosos recuperaram 1,7% a 6,6% da energia contida nas matérias-primas, o seu contributo foi considerado no cálculo da eficiência energética do processo.

Tabela 6. 9 – Valores calculados da densificação energética de cada produto e da energia recuperada por cada produto bem como os da eficiência energética do processo.

Código mistura	PCS (MJ.kg ⁻¹)		Rendimentos		DE		ER (%)		η (%)	
	Materiais partida	Produtos	Produtos (%m/m)		Fr. Org.	Car.	Fr. Org.	Car.		
			B.O.	Car.						Fr. Org.
BP100+W(in)	23,8	44,5	25,1	32,4	24,4	1,87	1,06	60,6	25,7	78,7
BOL56+BP44+W(in)	31,3	44,0	27,1	60,4	11,4	1,41	0,87	85,0	9,9	86,0
BOL56+BP44+W(out)	35,7	44,1	20,9	69,6	14,6	1,23	0,59	85,9	8,5	86,8
OGU56+BP44+W(in)	30,6	42,9	24,1	58,8	11,2	1,40	0,79	82,4	8,8	83,9
OGU56+BP44+W(out)	35,0	43,4	19,9	66,2	13,5	1,24	0,57	82,2	7,7	83,2

Código mistura	PCS (MJ.kg ⁻¹)			Rendimentos			DE		ER (%)		η (%)
	Materiais		Produtos	Produtos (%m/m)							
	partida	B.O.	Car.	Fr. Org.	Car.	Fr. Org.	Car.	Fr. Org.	Car.		
BOP56+BP44+W(in)	23,2	44,3	24,5	33,2	17,9	1,91	1,06	63,5	18,9	71,9	
BOL56+BP44+E(in)	34,8	43,9	26,4	59,8	12,0	1,26	0,76	75,5	9,1	77,5	

Legenda: B.O. – Bio-óleo; Fr. Org. – Fração orgânica; Car. - Carvão

As frações orgânicas apresentaram índices de densificação energética entre 1,23 e 1,91, relativamente ao PCS médio das matérias-primas sendo os valores elevados obtidos para os ensaios com BOP e 100% BP (ensaio de referência). A presença de água no reator beneficiou a densificação energética da fase orgânica enquanto a utilização de etanol prejudicou este parâmetro. Estes resultados evidenciam uma maior eficiência da água na promoção de reações de desoxigenação que favorecem o poder calorífico dos produtos líquidos orgânicos. Os biocarvões apresentaram índices de densificação energética entre 0,57 e 1,06 sendo estes valores positivos apenas para os ensaios com BOP e 100% BP (ensaio de referência), pois nos restantes ensaios o PCS dos biocarvões foi sempre inferior à média ponderada dos PCS das matérias-primas. Este resultado relaciona-se com a retenção de funções oxigenadas nos biocarvões e com o elevado PCS do gasóleo e dos biolíquidos BOL e OGU.

A energia total recuperada nos diferentes produtos do processo de SD-HTC, variou entre 82,0% a 95% da energia das matérias-primas.

A energia das matérias-primas foi prioritariamente recuperada na fração orgânica (63,5% a 85,9%) e em segundo lugar nos produtos sólidos (7,7% a 25,7%). A adição de água no reator não influenciou de forma significativa a recuperação energética na fração orgânica, mas melhorou a recuperação energética nos produtos sólidos. O etanol não beneficiou a recuperação energética nos produtos sólidos ou líquidos pelo que a sua utilização não apresenta vantagens relativamente à utilização de água.

A eficiência energética foi calculada tendo em conta a energia contida nas matérias-primas e nos produtos, avaliada através dos respetivos PCS e frações mássicas e a energia consumida no processo que teve em conta os gastos energéticos relacionados com:

Destilação da fase aquosa ou etanólica (avaliados com destilação de água ou etanol puros);

Destilação dos biolíquidos;

Destilação do gasóleo (API Publication No.4261, 2018);

Aquecimento da biomassa até à temperatura do ensaio (Collazo *et al.*, 2012);

Conversão pirolítica da matéria-prima em carvão (Ábrego *et al.*, 2018);

Perdas de 40% da energia fornecida em processos de dissipação.

Apesar de não ter sido considerada a recuperação de energia dos produtos, o processo SD-HTC apresentou eficiências energéticas superiores a 71,9% revelando ser bastante promissor e reforçando o interesse em avaliar a sua aplicação numa escala piloto de forma a validar a sua aplicação industrial no processamento de bio-óleos de pirólise e na conversão de óleos e gorduras residuais.

6.4 CONCLUSÕES

O processo de SD-HTC permitiu obter carvões com conteúdo energético elevado semelhante aos carvões de pirólise ($19,9\text{-}27,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$) e frações orgânicas com características combustíveis de elevado poder calorífico ($42,9\text{-}44,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$), por conversão de misturas de biolíquidos (óleos vegetais ou bio-óleos de pirólise) e biomassa lenhocelulósica na presença de gasóleo e de um solvente polar como a água ou o etanol.

O processo pode também ser encarado como um método de fracionamento dos bio-óleos de pirólise, recuperando a fração destilável diluída no líquido combustível e os compostos mais pesados na forma de carvão.

As reações hidrotérmicas de decomposição da biomassa de pinho e dos biolíquidos contribuem para eliminar os componentes oxigenados que são recuperados predominantemente na fase aquosa e nos produtos gasosos.

Alguns componentes de maior peso molecular dos bio-óleos de lípidos foram retidos no biocarvão, contribuindo para o seu elevado poder calorífico.

As fases orgânicas poderão ser fracionadas por destilação para obter aditivos de combustíveis fósseis para utilização em motores de combustão interna ou em turbinas e biolíquidos para produção de calor em caldeiras.

Os valores de rendimentos e de eficiência energética dos ensaios realizados demonstram que este processo pode ser economicamente viável. Os produtos obtidos são potenciais substitutos dos combustíveis fósseis e simultaneamente reduzir os resíduos líquidos e sólidos.

O uso do etanol como substituto da água demonstrou não ter vantagens porque não introduziu alterações no rendimento e na composição dos produtos obtidos.

O processo SD-HTC pode assim ser utilizado para conversão de óleos e gorduras de muito baixa qualidade e fracionamento de bio-óleos de pirólise, em particular aqueles com elevado teor de componentes oxigenados permitindo recuperar uma fração substancial das matérias-primas para aplicações energéticas, e com a vantagem de operar à pressão atmosférica ou comparável, em gamas de temperaturas inferiores à utilizadas em pirólise, e sem recorrer à adição de hidrogénio ao meio reacional.

Capítulo 7

Conclusões e trabalhos futuros

7.1 CONCLUSÕES

Os resíduos de óleos alimentares ou gorduras animais com valores elevados de teor de água, índice de acidez ou teor de ácidos gordos saturados não são adequados à produção de biodiesel são frequentemente eliminados por co-incineração ou deposição em aterro. Por outro lado, o biodiesel produzido por transesterificação de lípidos (ésteres alquílicos de ácidos gordos) é apenas adequado à incorporação em gasóleo.

Para atender às limitações enumeradas estudou-se a conversão termoquímica destes resíduos lipídicos. A pirólise térmica e catalítica, a pirólise a baixa temperatura e a conversão hidrotérmica mostraram, não só, serem processos adequados à valorização energética destes resíduos como permitiram obter uma gama alargada de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Todas as opções tecnológicas avaliadas mostraram-se válidas. A preferência por determinada tecnologia está mais dependente da quantidade de resíduos disponíveis, da dimensão e localização pretendida para a instalação industrial e da tipologia de produtos pretendidos.

O capítulo 3 aborda a pirólise térmica e catalítica de óleos e gorduras para a produção de bio-óleos. A pirólise faz uso normalmente de atmosferas inertes como o azoto. Testaram-se em alternativa atmosferas de pressão reduzida (vácuo) de forma a diminuir os custos operativos da pirólise de lípidos. Por outro lado, os produtos gasosos da pirólise em vácuo apresentaram-se menos diluídos do que numa atmosfera de azoto apresentando, por isso, um conteúdo energético superior. O rácio entre as concentrações relativas de componentes aromáticos e alifáticos do bio-óleo foi equivalente para a pirólise em vácuo ou em atmosfera de azoto.

Os processos termoquímicos usados atualmente na produção de OVH fazem uso de hidrogénio. Considerando que o hidrogénio ainda apresenta um custo de produção elevado, testou-se o metano como um reagente redutor e fonte de hidrogénio nas reações termoquímicas. O metano pode ser obtido por digestão anaeróbia de resíduos ou por recuperação de gás de aterro. A adição de metano ao meio reacional aumenta significativamente o poder calorífico dos produtos gasosos. Por outro lado, a utilização de metano em pirólise pode ser vista como uma forma de integrar tecnologias (pirólise + digestão aeróbica) indo de encontro ao conceito de biorefinaria de resíduos. Embora não melhore os rendimentos de bio-óleos, o metano promoveu a desidratação do bio-óleo, a saturação das cadeias carbonadas e aumentou o conteúdo energético dos bio-óleos produzidos.

Os bio-óleos de pirólise ainda apresentaram características que os diferenciam dos combustíveis fósseis nomeadamente a presença de alguns compostos oxigenados. Para eliminar os compostos oxigenados e alterar a seletividade dos compostos obtidos, testaram-se catalisadores, nomeadamente carbonato e bicarbonato de sódio. A grande ênfase foi colocada no uso de catalisadores de baixo custo, em particular o bicarbonato de sódio (BS). Os catalisadores BS e CS melhoraram o PCS dos bio-óleos e dos correspondentes destilados. Os catalisadores BS e CS tiveram um efeito seletivo sobre os componentes leves dos bio-óleos, aumentaram a taxa de conversão dos ácidos gordos em hidrocarbonetos e reduziram a quantidade de aromáticos nos bio-óleos.

O capítulo 4 aborda a utilização da fração leve dos bio-óleos de pirólise em motores de ignição comandada (IC).

Normalmente os bio-óleos devem ser objeto de melhoramento antes de serem usados como biocombustíveis. Experimentou-se validar a utilização direta do bio-óleo de pirólise de lípidos sem qualquer processo de melhoramento catalítico. Usando a destilação como operação de fracionamento dos bio-óleos de pirólise de lípidos, isolou-se a fração mais leve do bio-óleo (pirogasolina) e avaliou-se a sua utilização como aditivo da gasolina. Foram testadas misturas binárias e ternárias de gasolina, pirogasolina e etanol num motor de ignição comandada de série. A pirólise permitiu obter um leque de produtos mais alargado (pirogasolina, pirogasóleo) do que a transesterificação. Os bio-óleos de pirólise não-destilados não devem ser usados em motores de ignição comandada como foi observado em testes preliminares. Foi possível usar a pirogasolina como

biocombustível em percentagens de 5% e 10%. As misturas ternárias (gasolina + pirogasolina + etanol) apresentaram um desempenho superior à gasolina.

O capítulo 5 aborda a co-pirólise a baixa temperatura de lípidos e biomassa lenhocelulósica para a produção de biocarvões e bio-óleos.

A pirólise é um processo (endotérmico) consumidor de energia que tipicamente é realizado a temperaturas superiores a 400 °C. Para avaliar a conversão de resíduos lipídicos a temperaturas mais moderadas estudou-se a co-pirólise de resíduos lipídicos e biomassa lenhocelulósica a temperaturas de 300 °C e 350 °C. O uso da biomassa lenhocelulósica (BP) visa promover a decomposição dos lípidos através da ação catalítica da sua fração mineral e da estrutura carbonosa formada. A presença de BP permitiu a formação simultânea de bio-óleos e biocarvões com conteúdos energéticos elevados. A formação de uma fase aquosa, contribui para a retenção de alguns compostos oxigenados, reduzindo a sua presença nos bio-óleos e nos biocarvões.

O capítulo 6 aborda a carbonização hidrotérmica com destilação simultânea de misturas de lípidos e biomassa lenhocelulósica.

Para determinados óleos muito degradados e que contenham muita água, a conversão hidrotérmica pode ser uma alternativa à pirólise. A decomposição termoquímica na presença de água foi testada visando o melhoramento de bio-óleos e óleos vegetais. Foi demonstrada a viabilidade da conversão hidrotérmica como tecnologia de valorização energética para os bio-óleos e para os resíduos de óleos alimentares usados. O processo permite decompor lípidos e bio-óleos, recuperar os componentes voláteis apolares numa fração orgânica destilada, recuperar os componentes pesados por adsorção numa estrutura carbonosa e separação de componentes oxigenados por dissolução numa fase aquosa. Assim este processo pode ser utilizado numa conversão de lípidos residuais ou no fracionamento de bio-óleos de pirólise de lípidos ou de biomassa.

7.2 TRABALHOS FUTUROS

a) Será interessante em estudos posteriores proceder-se a uma análise mais sistemática sobre o uso de catalisadores da família dos carbonatos nomeadamente variar a concentração utilizada e estender o estudo a outras moléculas.

b) Alguns estudos devem ser feitos sobre as características físicas e químicas dos catalisadores utilizados para melhor entender como a estrutura e a porosidade interagem com as moléculas para produzirem estes resultados, por exemplo combinando catalisadores com diferentes características e propriedades.

c) A pirogasolina deverá ser melhorada visando o seu uso em motores de IC; para este efeito, deve-se usar uma unidade de destilação mais elaborada por forma a eliminar da pirogasolina os componentes mais pesados que interferem no funcionamento e desempenho do motor.

d) Estender os ensaios em motor à 2ª fração destilada a partir do bio-óleo (pirogasóleo), utilizando por exemplo misturas de gasóleo + pirogasóleo, ou misturas de gasóleo + pirogasóleo + etanol.

e) Avaliar a viabilidade económica dos processos estudados com vista à produção de diferentes tipos de combustíveis avançados.

REFERÊNCIAS

- Aatola, H. *et al.* (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 Technical Paper 2008-01-2500', *SAE Technical Papers*, (x), p. 12. doi: 10.4271/2008-01-2500.
- Abdel-Rahman, A. A. (1998) 'On the emissions from internal-combustion engines: a review', *Fuel and Energy Abstracts*, 39(5), p. 376. doi: 10.1016/S0140-6701(98)94018-8.
- Abnisa, F. *et al.* (2014) 'Recovery of liquid fuel from the aqueous phase of pyrolysis oil using catalytic conversion', *Energy and Fuels*, 28(5), pp. 3074–3085. doi: 10.1021/ef5003952.
- Ábrego, J. *et al.* (2018) 'Pyrolysis of cashew nutshells: Characterization of products and energy balance', *Energy*, 158, pp. 72–80. doi: 10.1016/j.energy.2018.06.011.
- Acharya, B., Dutta, A. and Minaret, J. (2015) 'Review on comparative study of dry and wet torrefaction', *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. Elsevier Ltd, 12, pp. 26–37. doi: 10.1016/j.seta.2015.08.003.
- Adesemuyi, M. *et al.* (2020) 'Preparation and characterisation of biochars from elephant grass and their utilisation for aqueous nitrate removal: Effect of pyrolysis temperature', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier Ltd, 8(6), p. 104507. doi: 10.1016/j.jece.2020.104507.
- Agarwal, A. K. (2007) 'Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines', *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(3), pp. 233–271. doi: 10.1016/j.pecs.2006.08.003.
- Ahmad, M. and Subawi, H. (2013) 'New Van Krevelen diagram and its correlation with the heating value of biomass', *Research Journal of Agriculture and Environmental Management*, 2(10), pp. 295–301. Available at: [http://www.apexjournal.org/rjaem/archive/2013/Oct/fulltext/Ahmad and Subawi.pdf](http://www.apexjournal.org/rjaem/archive/2013/Oct/fulltext/Ahmad%20and%20Subawi.pdf).
- Akhtar, J. and Saidina Amin, N. (2012) 'A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 16(7), pp. 5101–5109. doi: 10.1016/j.rser.2012.05.033.
- Al-Hasan, M. (2003) 'Effect of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission', *Energy Conversion and Management*, 44(9), pp. 1547–1561.

- doi: 10.1016/S0196-8904(02)00166-8.
- Alvarez, J. *et al.* (2019) 'Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres', *Waste Management*. Elsevier Ltd, 85, pp. 385–395. doi: 10.1016/j.wasman.2019.01.003.
- Annex, A. and OECD-FAO (2008) 'Organisation for Economic Co-Operation', *Agricultural Outlook 2008-2017*, pp. 1–73.
- APA (2015) *Óleos Alimentares Usados*. Available at: <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=197&sub3ref=282> (Accessed: 1 May 2015).
- APA (2019a) *PLANO NACIONAL ENERGIA E CLIMA 2021-2030 (PNEC 2030)*.
- APA (2019b) *Roteiro para a Neutralidade Carbónica (RNC2050)*. Available at: <https://descarbonizar2050.pt/>.
- Apaydin-Varol, E. *et al.* (2014) 'Synthetic fuel production from cottonseed: Fast pyrolysis and a TGA/FT-IR/MS study', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, pp. 83–90. doi: 10.1016/j.jaap.2013.10.006.
- API Publication No.4261 (2018) 'Alcohols and ethers a technical assessment of their application as fuels', pp. 1–3.
- APPB (2015a) *APPB*. Available at: http://www.appb.pt/index.php?text_id=7.
- APPB (2015b) *Consumo mundial de óleos vegetais*. Available at: http://www.appb.pt/public/files/Uso_Oleos_Alimentares.pdf.
- Arpa, O., Yumrutas, R. and Alma, M. H. (2010) 'Effects of turpentine and gasoline-like fuel obtained from waste lubrication oil on engine performance and exhaust emission', *Energy*. Elsevier Ltd, 35(9), pp. 3603–3613. doi: 10.1016/j.energy.2010.04.050.
- Asomaning, J., Mussone, P. and Bressler, D. C. (2014a) 'Pyrolysis of polyunsaturated fatty acids', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 120, pp. 89–95. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.12.007.
- Asomaning, J., Mussone, P. and Bressler, D. C. (2014b) 'Thermal cracking of free fatty acids in inert and light hydrocarbon gas atmospheres', *Fuel*. Elsevier Ltd, 126, pp. 250–255. doi: 10.1016/j.fuel.2014.02.069.
- Asomaning, J., Mussone, P. and Bressler, D. C. (2014c) 'Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 105, pp. 1–7. doi: 10.1016/j.jaap.2013.09.005.
- Asomaning, J., Mussone, P. and Bressler, D. C. (2014d) 'Two-stage thermal conversion of inedible lipid feedstocks to renewable chemicals and fuels', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 158, pp. 55–62. doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.136.

- ASTM D249 (2002) 'Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter', *ASTM Standards*, 05(D240), pp. 1–10. doi: 10.1520/D4809-13.2.
- ASTM D2887-16 (2016) *Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*. West Conshohocken, PA. Available at: www.astm.org.
- ASTM D7544-12(2017) (2017) *Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel*. West Conshohocken, PA. doi: 10.1520/D7544-12R17.
- Awad, O. I. *et al.* (2018) 'Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 82(September 2017), pp. 2586–2605. doi: 10.1016/j.rser.2017.09.074.
- Baskoro Lokahita *et al.* (2017) 'Energy and resource recovery from Tetra Pak waste using hydrothermal treatment', *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 207, pp. 107–113. doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.141.
- Berge, N. D. *et al.* (2011) 'Hydrothermal carbonization of municipal waste streams', *Environmental Science & Technology*, 45(13), pp. 5696–5703. doi: 10.1021/es2004528.
- Bezergianni, S. (2013) 'Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production', in Fang, Z. (ed.) *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques*. Intech, p. 27. doi: 10.5772/50479.
- Bezergianni, S. and Stella Bezergianni (2013) 'Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production', *Intech*. Edited by Z. Fang. Intech, p. 29. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/52649>.
- Billaud, F. *et al.* (2004) 'Étude paramétrique du craquage catalytique de l'oléate de méthyle', *Comptes Rendus Chimie*, 7(2), pp. 91–96. doi: 10.1016/j.crci.2003.10.013.
- Boateng, A. A. (2010) 'Pyrolysis Oil – Overview of characteristics and utilization', pp. 2–20.
- Borole, A. P. (2017) '2017 Project Peer Review Renewable Hydrogen Production from Biomass Pyrolysis Aqueous Phase'.
- Bouaziz, M. *et al.* (2008) 'Effect of storage on refined and husk olive oils composition: Stabilization by addition of natural antioxidants from Chemlali olive leaves', *Food Chemistry*, 108(1), pp. 253–262. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.10.074.
- Bouchelta, C. *et al.* (2012) 'Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 94, pp. 215–222. doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.014.
- Bridgwater, A. V. (2012) 'Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading',

- Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 38, pp. 68–94. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- Bridgwater, A. V., Czernik, S. and Piskorz, J. (1999) 'An Overview of Fast Pyrolysis', *Organic Geochemistry*, 30, pp. 1479–1493.
- Bridgwater, A. V., Meier, D. and Radlein, D. (1999) 'An overview of fast pyrolysis of biomass', *Organic Geochemistry*, 30(12), pp. 1479–1493. doi: 10.1016/S0146-6380(99)00120-5.
- Bridgwater, A. V. and Peacocke, G. V. C. (2000) 'Fast pyrolysis processes for biomass', *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(1), pp. 1–73. doi: 10.1016/S1364-0321(99)00007-6.
- Briens, C., Piskorz, J. and Berruti, F. (2008) 'Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production -- A Review', *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(1). doi: 10.2202/1542-6580.1674.
- Brooks, V. *et al.* (2018) 'Hydrogen production from pine-derived catalytic pyrolysis aqueous phase via microbial electrolysis', *Biomass and Bioenergy*, 119(January), pp. 1–9. doi: 10.1016/j.biombioe.2018.08.008.
- Bu, Q. *et al.* (2018) 'Microwave-assisted co-pyrolysis of microwave torrefied biomass with waste plastics using ZSM-5 as a catalyst for high quality bio-oil', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier, 134(June), pp. 536–543. doi: 10.1016/j.jaap.2018.07.021.
- Bušić, A. *et al.* (2018) 'Bioethanol production from renewable raw materials and its separation and purification: A review', *Food Technology and Biotechnology*, 56(3), pp. 289–311. doi: 10.17113/ftb.56.03.18.5546.
- Butmax (2020) *Butamax*. Available at: <https://www.butamax.com/> (Accessed: 30 May 2020).
- Calam, A. *et al.* (2015) 'A comparison of engine performance and the emission of fusel oil and gasoline mixtures at different ignition timings', *International Journal of Green Energy*, 12(8), pp. 767–772. doi: 10.1080/15435075.2013.849256.
- Canakci, M. *et al.* (2013) 'Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the exhaust emission of an SI engine', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 52(x), pp. 111–117. doi: 10.1016/j.renene.2012.09.062.
- Cazzola, P. (2015) *Energy Technology Perspectives 2015*, IEA. Goyang, Korea.
- Chen, G. *et al.* (2014) 'Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed', *Bioresource Technology*. England: Elsevier Ltd, 166, pp. 500–507. doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.090.

- Cheng, F. *et al.* (2018) 'Hydrothermal liquefaction of high- and low-lipid algae: Mass and energy balances', *Bioresource Technology*. Elsevier, 258(December 2017), pp. 158–167. doi: 10.1016/j.biortech.2018.02.100.
- Cheng, F. *et al.* (2020) 'Impact of feedstock composition on pyrolysis of low-cost, protein- and lignin-rich biomass: A review', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier, 147(January), p. 104780. doi: 10.1016/j.jaap.2020.104780.
- Chesterton, A. (2020) *How many cars are there in the world?*, *CarsGuide*. Available at: <https://www.carsguide.com.au/car-advice/how-many-cars-are-there-in-the-world-70629>.
- Chiaromonti, D. *et al.* (2016) 'Bio-hydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils and fatty acids for sustainable jet and road fuel production', *Biomass and Bioenergy*, 95, pp. 424–435. doi: 10.1016/j.biombioe.2016.05.035.
- Chiaromonti, D. *et al.* (2017) 'Review and experimental study on pyrolysis and hydrothermal liquefaction of microalgae for biofuel production', *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 185, pp. 963–972. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.12.001.
- Chipasa, K. B. and K. Medrzycka (2006) 'Behavior of lipids in biological wastewater treatment processes', *J Ind Microbiol Biotechnol*, 33, pp. 635–645. doi: 10.1007/s10295-006-0099-y.
- Chopra, J. *et al.* (2019) 'Performance enhancement of hydrothermal liquefaction for strategic and sustainable valorization of de-oiled yeast biomass into green bio-crude', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 227, pp. 292–301. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.147.
- Coates, J. (2006) 'Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach', *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp. 10815–10837. doi: 10.1002/9780470027318.a5606.
- Coelho, P. and Costa, M. (2007) *Combustão*. Edições Orion.
- Collazo, J. *et al.* (2012) 'Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis', *Energy*. Elsevier, 45(1), pp. 746–752. doi: 10.1016/j.energy.2012.07.018.
- Comission of the European Communities (2008) 'GREEN PAPER On the management of bio-waste in the European Union', p. 19.
- Correia, R. *et al.* (2017) 'Impact of torrefaction and low-temperature carbonization on the properties of biomass wastes from *Arundo donax* L. and *Phoenix canariensis*', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 223, pp. 210–218. doi: 10.1016/j.biortech.2016.10.046.
- Dai, Z. *et al.* (2012) 'Introducing a single secondary alcohol dehydrogenase into butanol-

- tolerant *Clostridium acetobutylicum* Rh8 switches ABE fermentation to high level IBE fermentation', *Biotechnology for Biofuels*, 5, pp. 1–10. doi: 10.1186/1754-6834-5-44.
- Dandik, L. and Aksoy, H. A. (1998) 'Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor', *Fuel Processing Technology*, 57(2), pp. 81–92. doi: 10.1016/S0378-3820(98)00074-5.
- Davis, S. C., Diegel, S. W. and Boundy, R. G. (2011) *Transportation Energy Data Book*. 30 ed. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory. Available at: cta.ornl.gov/data.
- Demirbas, A. (2000) 'Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass', *Energy Conversion & Management*, 41, pp. 633–646.
- Demirbas, A. (2005) 'Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods', *Progress in Energy and Combustion Science*, pp. 466–487. doi: 10.1016/j.pecs.2005.09.001.
- Demirbas, A. (2009a) 'Diesel-like fuel from tallow by pyrolysis and supercritical water liquefaction', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 31(10), pp. 824–830. doi: 10.1080/15567030701752776.
- Demirbas, A. (2009b) 'Gasoline-rich Liquid from Sunflower Oil by Catalytic Pyrolysis with Alumina-Treated Sodium Hydroxide', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31(8), pp. 671–678. doi: 10.1080/15567030701750564.
- Demirbas, A. (2010) 'Future fuels for internal combustion engines', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 32(14), pp. 1273–1281. doi: 10.1080/15567030903060317.
- Demirbaş, A. (2003) 'Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey', *Energy Conversion and Management*, 44(13), pp. 2093–2109. doi: 10.1016/S0196-8904(02)00234-0.
- Dewayanto, N., Isha, R. and Nordin, M. R. (2014) 'Use of palm oil decanter cake as a new substrate for the production of bio-oil by vacuum pyrolysis', *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 86, pp. 226–232. doi: 10.1016/j.enconman.2014.04.078.
- Dhamodaran, G. et al. (2017) 'Investigation of n-butanol as fuel in a four-cylinder MPFI SI engine', *Energy*. Elsevier Ltd, 125, pp. 726–735. doi: 10.1016/j.energy.2017.02.134.
- Dimitriadis, A. and Bezergianni, S. (2017) 'Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 68(September 2016), pp. 113–125. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.120.

- Directiva 2009/28 (2009) 'Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis', *Jornal Oficial da União Europeia*, 2008(2), pp. 16–62.
- Directiva 2009/30 (2009) 'Directiva 2009/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009 referente às especificações da gasolina e do gasóleo rodoviário e não rodoviário', *Jornal Oficial da União Europeia*, (8), pp. 88–113.
- Directive 2003/30 (2003) 'Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport THE', *Communities*, 4(11), pp. 42–46. doi: 10.1016/j.jclepro.2010.02.014.
- Directive 2008/98 (2008) 'Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste', *Official Journal of the European Union*, L 312/4, pp. 3–30.
- Directive 2015/1513 (2015) 'Directive 2015/1513 of the European Parliament and of the Council', *Official Journal of The European Union*, 2014(September), pp. 20–30. doi: http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2003/l_285/l_28520031101en00330037.pdf.
- Directive 2018/2001 (2018) 'Directive (EU) 2018/2001 promotion of the use of energy from renewable sources', *Official Journal of the European Union*, 2018(L 328), pp. 82–209. Available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001&from=EN>.
- Directive 2018/851 (2018) 'Directive (EU) 2018/851 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 2008/98/EC on waste', *Official Journal of the European Union*, (1907), pp. L-150/109–140.
- DL 267/2009 (2009) *Decreto Lei nº 267/2009 - Estabelece o regime jurídico da gestão de óleos alimentares usados*, *Diário da República*.
- DL 89/2008 (2008) *Especificações técnicas dos combustíveis*, *Diário da República*, 1.^a série — Nº 104 — 30 de Maio de 2008.
- Dobó, Z. *et al.* (2019) 'Transportation fuel from plastic wastes: Production, purification and SI engine tests', *Energy*, 189. doi: 10.1016/j.energy.2019.116353.
- Donnis, B. *et al.* (2009) 'Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes', *Topics in Catalysis*, 52(3), pp. 229–240. doi: 10.1007/s11244-008-9159-z.
- Durão, L. *et al.* (2018) 'Pyrolysis of lipid wastes under different atmospheres: Vacuum, nitrogen and methane', *WASTES - Solutions, Treatments and Opportunities II - Selected papers from the 4th edition of the International Conference Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*, 2017, pp. 425–430. doi: 10.1201/9781315206172-67.

- Durão, L. *et al.* (2019) 'Production of High Calorific Value Biochars by Low Temperature Pyrolysis of Lipid Wastes and Lignocellulosic Biomass', in Machado, J. M. and Soares, F. (eds) *Innovation, Engineering and Entrepreneurship*. Springer I. Guimarães, pp. 1–7. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-91334-6_89.
- Durão, L. *et al.* (2020) 'Performance and Emissions of a Spark Ignition Engine Operated with Gasoline Supplemented with Pyrogasoline and Ethanol', *Energies*, 13(4671), p. 15. doi: [doi:10.3390/en13184671](https://doi.org/10.3390/en13184671).
- Durão, L. *et al.* (2021) 'Performance of binary and ternary blends of gasoline, pyrogasoline and ethanol in spark ignition engines', *Progress in Industrial Ecology*. doi: <https://drive.google.com/file/d/1cT3lcVhs-MxzMN1DZT1dBhcuratvM5uO/view?usp=sharing>.
- Ekbom, T. *et al.* (2003) 'Technical and commercial feasibility study of black liquor gasification with methanol/DME production as motor fuels for automotive uses – BLGMF', *EU ALTENER program report*, (4), pp. 1–298. doi: Contract No. 4.1013/Z/01-087/2001.
- Elfasakhany, A. (2015) 'Experimental investigation on SI engine using gasoline and a hybrid iso-butanol/gasoline fuel', *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 95, pp. 398–405. doi: [10.1016/j.enconman.2015.02.022](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.022).
- Elfasakhany, A. (2016) 'Performance and emissions analysis on using acetone–gasoline fuel blends in spark-ignition engine', *Engineering Science and Technology, an International Journal*. Karabuk University, 19(3), pp. 1224–1232. doi: [10.1016/j.jestch.2016.02.002](https://doi.org/10.1016/j.jestch.2016.02.002).
- Elsbett, G. and Bialkowsky, M. (2003) *Engines running on pure vegetable oil as regrowing fuel - History, Development, Experience, Chances*.
- EN 14104 (2003) *Animal fat and oil derivatives - Determination of acid value*.
- Encinar, J. M., Gonzalez, J. F. and Rodriguez-Reinares, A. (2005) 'Biosiesel from used frying oil. Variables affecting the yield and characteristics of the biodiesel', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, pp. 5491–5499.
- Erdogan, E. *et al.* (2015) 'Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 196, pp. 35–42. doi: [10.1016/j.biortech.2015.06.115](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.115).
- EuroObserv'ER (2012) 'Biofuels Barometer', *Systemes Solaires*, 210, pp. 3–30. Available at: <http://www.euroobserv-er.org/pdf/baro210.pdf>.
- European Pellet Council (2015) 'Part 3 - Pellet Quality Requirements', *ENplus Handbook*, p. 10. Available at: <http://www.enplus-pellets.eu/wp->

- content/uploads/2015/07/ENplusHandbook_part3_V3.0_PelletQuality_PT.pdf.
- Fahmi, A. H. *et al.* (2018) 'Physical modification of biochar to expose the inner pores and their functional groups to enhance lead adsorption', *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 8(67), pp. 38270–38280. doi: 10.1039/c8ra06867d.
- Fakayode, O. A. *et al.* (2020) 'Co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomasses for the production of biochar – A review', *Bioresource Technology*. Elsevier, 297(September 2019), p. 122408. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122408.
- Fan, L. *et al.* (2020) 'Aromatics production from fast co-pyrolysis of lignin and waste cooking oil catalyzed by HZSM-5 zeolite', *Applied Energy*. Elsevier, 263(February), p. 114629. doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114629.
- Fan, Y. *et al.* (2014) 'Rape straw as a source of bio-oil via vacuum pyrolysis: Optimization of bio-oil yield using orthogonal design method and characterization of bio-oil', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 106, pp. 63–70. doi: 10.1016/j.jaap.2013.12.011.
- Fatih Demirbas, M., Balat, M. and Balat, H. (2011) 'Biowastes-to-biofuels', *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 52(4), pp. 1815–1828. doi: 10.1016/j.enconman.2010.10.041.
- Feddern, V. *et al.* (2010) 'Animal Fat Wastes for Biodiesel Production', *Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies*, pp. 45–70.
- Ferreira, V. P. *et al.* (2013) 'Performance and emissions analysis of additional ethanol injection on a diesel engine powered with A blend of diesel-biodiesel', *Energy for Sustainable Development*. International Energy Initiative, 17(6), pp. 649–657. doi: 10.1016/j.esd.2013.08.005.
- Fonts, I. *et al.* (2009) 'Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1–2), pp. 184–191. doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.003.
- Freedman, B., Butterfield, R. and Pryde, E. (1986) 'Transesterification Kinetics of Soybean Oil', *JAOC*, 63(10), pp. 1375–1380.
- Funke, A., Reeb, F. and Kruse, A. (2013) 'Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 115, pp. 261–269. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.04.020.
- Funke, A. and Ziegler, F. (2010) 'Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering', *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, pp. 160–177. doi: 10.1002/bbb.198.
- Gail Lrenz Miller (1959) 'Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of

- Reducing Sugar', *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 31, pp. 426–428. doi: 10.1021/ac60147a030.
- Galloni, E. *et al.* (2016) 'Performance analyses of a spark-ignition engine firing with gasoline-butanol blends at partial load operation', *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 110, pp. 319–326. doi: 10.1016/j.enconman.2015.12.038.
- Galloni, E., Fontana, G. and Scala, F. (2018) 'Experimental and Numerical Analyses of a Spark-Ignition Engine Firing with N-Butanol-Gasoline Blends at High Load Operation', *Energy Procedia*. Elsevier B.V., 148(Ati), pp. 336–343. doi: 10.1016/j.egypro.2018.08.086.
- Galp (2020) *Biocombustíveis*. Available at: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/o-que-fazemos/refinacao-distribuicao/biocombustiveis> (Accessed: 1 April 2020).
- Garrett, T. k., Newton, K. and Steeds, W. (2001) *The Motor Vehicle*. Thirteenth, *Butterworth-Heinemann*. Thirteenth. Oxford.
- Ge, X. *et al.* (2014) 'Biogas energy production from tropical biomass wastes by anaerobic digestion', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 169, pp. 38–44. doi: 10.1016/j.biortech.2014.06.067.
- Gerpen, J. Van *et al.* (2004) *Biodiesel Analytical Methods*, NREL.
- Gevo (2020) *Gevo*. Available at: <https://gevo.com/> (Accessed: 30 May 2020).
- Golden, T., Reed, B. and Das, A. (1988) 'Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems', *SERI . U.S. Department of Energy*, (March), p. 148.
- Gong, J. *et al.* (2014) 'Emission characteristics of iso-propanol/gasoline blends in a spark-ignition engine combined with exhaust gas re-circulation', *Thermal Science*, 18(1), pp. 269–277. doi: 10.2298/TSCI130131086G.
- Greenberg, Arnold E & Trussell, R. Rhodes & Clesceri, Lenore S & Franson, M. A. H. *et al.* (1985) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 16th ed. Edited by American Public Health Association. Washington, D.C: American Public Health Association.
- Guo, F. *et al.* (2018) 'Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts', *Energy Conversion and Management*. Elsevier, 167(February), pp. 81–90. doi: 10.1016/j.enconman.2018.04.094.
- Guo, M., Song, W. and Buhain, J. (2015) 'Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, pp. 712–725. doi: 10.1016/j.rser.2014.10.013.
- Gupta, V. K. and Suhas (2009) 'Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 90(8), pp. 2313–2342. doi:

10.1016/j.jenvman.2008.11.017.

Harrison, P. (2015) *WASTED - Europe's untapped resource: An Assessment of Advanced Biofuels from Wastes & Residues*, ECF.

Ben Hassen-Trabelsi, A. et al. (2014) 'Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char', *Waste Management*. Elsevier Ltd, 34(1), pp. 210–218. doi: 10.1016/j.wasman.2013.09.019.

Heywood, J. B. (1998) *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill. Available at: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/290504/internal-combustion-engine>.

Hilten, R. et al. (2010) 'Production of fuel from the catalytic cracking of pyrolyzed poultry DAF skimmings', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 88(1), pp. 30–38. doi: 10.1016/j.jaap.2010.02.007.

Hsieh, W. et al. (2002) 'Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol–gasoline blended fuels', *Atmospheric Environment*, 36, pp. 403–410. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00508-8.

Hsu, Y. L. and Liu, C. C. (2011) 'Evaluation and selection of regeneration of waste lubricating oil technology', *Environmental Monitoring and Assessment*, 176(1–4), pp. 197–212. doi: 10.1007/s10661-010-1576-3.

Huber, G. W., Iborra, S. and Corma, A. (2006) 'Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering', *Chemical Reviews*, 106(9), pp. 4044–4098. doi: 10.1021/cr068360d.

Huber, G. W., O'Connor, P. and 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: General*, 329, pp. 120–129. doi: 10.1016/j.apcata.2007.07.002.

Hwang, I. H. et al. (2012) 'Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water', *Waste Management*. Elsevier Ltd, 32(3), pp. 410–416. doi: 10.1016/j.wasman.2011.10.006.

Içingür, Y. and Calam, A. (2012) 'The effects of the blends of fusel oil and gasoline on performance and emissions in a spark ignition engine', *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27, pp. 143–149.

Idem, R. O., Katikaneni, S. P. R. and Bakhshi, N. N. (1996) 'Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam', *Energy & Fuels*, 10(6), pp. 1150–1162. doi: 10.1016/S0140-6701(97)82785-3.

IEA-AMF (2020) *Advanced Motor Fuels*. Available at: <https://www.iea->

- amf.org/content/fuel_information/fuel_info_home (Accessed: 12 February 2020).
- IEA-ETSAP (2013) 'Production of Liquid Biofuels: Technology Brief', (January), pp. 1–26. doi: 10.1111/j.1745-4514.2010.00447.x.
- IEA-RETD (2015) *Driving renewable energy for transport*.
- IEA (2011) *Technology Roadmap - Biofuels for Transport*. doi: 10.1787/9789264118461-en.
- Isahak, W. *et al.* (2012) 'A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 16(8), pp. 5910–5923. doi: 10.1016/j.rser.2012.05.039.
- Islam, M. N. *et al.* (2013) 'A comparative study on pyrolysis for liquid oil from different biomass solid wastes', *Procedia Engineering*. Elsevier B.V., 56, pp. 643–649. doi: 10.1016/j.proeng.2013.03.172.
- Ito, T. *et al.* (2012) 'Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 94(1), pp. 47–52. doi: 10.1016/j.fuproc.2011.10.004.
- Kalnes, T. N. *et al.* (2008) 'Green diesel production by hydrotreating renewable feedstocks', *Biofuels technology*, (4), pp. 7–11.
- Kan, T., Strezov, V. and Evans, T. J. (2016) 'Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 57, pp. 1126–1140. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
- Karaosmanoğlu, F. (1999) 'Vegetable Oil Fuels: A Review', *Energy Sources*, 21(3), pp. 221–231. doi: 10.1080/00908319950014858.
- Karaosmanoğlu, F., Işığigür, A. and Aksoy, H. (1997) 'Methanol-unleaded gasoline blends containing fusel oil fraction as spark ignition engine fuel', *Energy Sources*, 19(6), pp. 567–577. doi: 10.1080/00908319708908873.
- Karatzos, S. *et al.* (2017) 'Review: Drop-in biofuel production via conventional and advanced routes', *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 11, pp. 344–362. doi: 10.1002/bbb.1746;
- Kareddula, K. and Puli, R. (2018) 'Influence of plastic oil with ethanol gasoline blending on multi cylinder spark ignition engine', *Alexandria Engineering Journal*. Faculty of Engineering, Alexandria University, 57(4), pp. 2585–2589. doi: 10.1016/j.aej.2017.07.015.
- Kareddula, V. *et al.* (2016) 'Performance and Emission Studies of a SI Engine using Distilled Plastic Pyrolysis Oil-Petrol Blends', *MATEC Web of Conferences*, 45, p. 03002. doi: 10.1051/mateconf/20164503002.

- Katikaneni, S. *et al.* (1996) 'Catalytic conversion of Canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C2-C4 olefin production and model reaction studies', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(10), pp. 3332–3346.
- Khan, T. A. *et al.* (2019) 'Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 130(October 2018), p. 105384. doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105384.
- Knothe, G. (2010) 'Biodiesel and renewable diesel: A comparison', *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, 36(3), pp. 364–373. doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.004.
- Kondoh, H. *et al.* (2016) 'Upgrading of oil sand bitumen over an iron oxide catalyst using sub- and super-critical water', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 145, pp. 96–101. doi: 10.1016/j.fuproc.2016.01.030.
- Kruse, A. *et al.* (2010) 'Hydrothermal gasification of biomass: Consecutive reactions to long-living intermediates', *Energy and Environmental Science*, 3(1), pp. 136–143. doi: 10.1039/b915034j.
- Krutof, A. and Hawboldt, K. (2016) 'Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 59, pp. 406–419. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.304.
- Küçük, Z. and Ceylan, K. (1998) 'Potential utilization of fusel oil: A kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction', *Turkish Journal of Chemistry*, 22(3), pp. 289–300.
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A. and Kumar, A. (2018) 'A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 81(March 2017), pp. 1742–1770. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.270.
- Kumar, R. *et al.* (2020) 'Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123(November 2019). doi: 10.1016/j.rser.2020.109763.
- Lappi, H. and Alén, R. (2009) 'Production of vegetable oil-based biofuels — Thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, pp. 274–280. doi: 10.1016/j.jaap.2009.07.005.
- Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J. and de Mora, E. F. (2009) 'Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number', *Energy Policy*, 37(11), pp. 4337–4344. doi: 10.1016/j.enpol.2009.05.049.
- Lazzari, E. *et al.* (2019) 'Quantitative analysis of aqueous phases of bio-oils resulting

- from pyrolysis of different biomasses by two-dimensional comprehensive liquid chromatography', *Journal of Chromatography A*. Elsevier B.V., 1602, pp. 359–367. doi: 10.1016/j.chroma.2019.06.016.
- Lehmus, P. (2014) 'Large scale chemical conversion of oils and residues in Rotterdam', in *European Biofuels Technology Platform - 6th Stakeholder Plenary meeting*. Neste Oil, p. 26.
- Li, L. *et al.* (2014) 'Using liquid waste streams as the moisture source during the hydrothermal carbonization of municipal solid wastes.', *Waste Management*. Elsevier Ltd, 34(11), pp. 2185–95. doi: 10.1016/j.wasman.2014.06.024.
- Li, S. *et al.* (2004) 'Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas', in *Fuel Processing Technology*, pp. 1201–1211. doi: 10.1016/j.fuproc.2003.11.043.
- Li, Y. *et al.* (2016) 'Effect of water-containing acetone-butanol-ethanol gasoline blends on combustion, performance, and emissions characteristics of a spark-ignition engine', *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 117, pp. 21–30. doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.083.
- Li, Y. *et al.* (2018) 'Experimental evaluation of water-containing isopropanol-n-butanol-ethanol and gasoline blend as a fuel candidate in spark-ignition engine', *Applied Energy*. Elsevier, 219(March), pp. 42–52. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.03.051.
- Li, Y. *et al.* (2019) 'Effect of acetone-butanol-ethanol (ABE)-gasoline blends on regulated and unregulated emissions in spark-ignition engine', *Energy*. Elsevier Ltd, 168, pp. 1157–1167. doi: 10.1016/j.energy.2018.12.022.
- Liaw, S. S. *et al.* (2020) 'Biomethane Production from Pyrolytic Aqueous Phase: Biomass Acid Washing and Condensation Temperature Effect on the Bio-oil and Aqueous Phase Composition', *Bioenergy Research*. BioEnergy Research, 13(3), pp. 878–886. doi: 10.1007/s12155-020-10100-3.
- Lin, B., Huang, Q. and Chi, Y. (2018) 'Co-pyrolysis of oily sludge and rice husk for improving pyrolysis oil quality', *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 177(April), pp. 275–282. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.05.002.
- Lin, Y. *et al.* (2017) 'Hydrothermal carbonization of typical components of municipal solid waste for deriving hydrochars and their combustion behavior', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 243, pp. 539–547. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.117.
- Liu, C. *et al.* (2014) 'Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass', *Chem. Soc. Rev.*, 43(22), pp. 7594–7623. doi: 10.1039/C3CS60414D.
- Liu, J. *et al.* (2019) 'Compound combustion and pollutant emissions characteristics of a common-rail engine with ethanol homogeneous charge and polyoxymethylene dimethyl

- ethers injection', *Applied Energy*. Elsevier, 239(January), pp. 1154–1162. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.02.036.
- Liu, Z. *et al.* (2013) 'Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization', *Fuel*. Elsevier Ltd, 103, pp. 943–949. doi: 10.1016/j.fuel.2012.07.069.
- Liu, Z., Zhang, F. S. and Wu, J. (2010) 'Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment', *Fuel*. Elsevier Ltd, 89(2), pp. 510–514. doi: 10.1016/j.fuel.2009.08.042.
- Lombardi, L., Mendecka, B. and Carnevale, E. (2017) 'Comparative life cycle assessment of alternative strategies for energy recovery from used cooking oil', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.05.016.
- Loo, S. van and Koppejan, J. (2012) *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Edited by Sjaak van Loo and Jaap Koppejan. London: Earthscan.
- Ma, F. and Hanna, M. A. (1999) 'Biodiesel production: a review', *Bioresource Technology*, 70, pp. 1–15.
- Maher, K. D. *et al.* (2008) 'Pyrolytic decarboxylation and cracking of stearic acid', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(15), pp. 5328–5336. doi: 10.1021/ie0714551.
- Makarfi Isa, Y. and Ganda, E. T. (2018) 'Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(July 2017), pp. 69–75. doi: 10.1016/j.rser.2017.07.036.
- Mäkelä, M. *et al.* (2018) 'Process water properties from hydrothermal carbonization of chemical sludge from a pulp and board mill', *Bioresource Technology*. Elsevier, 263(May), pp. 654–659. doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.044.
- Mallick, D., Mahanta, P. and Moholkar, V. S. (2017) 'Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering', *Fuel*. Elsevier Ltd, 204, pp. 106–128. doi: 10.1016/j.fuel.2017.05.006.
- Manyà, J. J. (2012) 'Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs', *Environmental Science and Technology*, 46(15), pp. 7939–7954. doi: 10.1021/es301029g.
- Martins, J. (2013) *Motores de Combustão Interna*. 4ª Edição. Edited by PUBLINDUSTRIA.
- Martins, J. (2020) *Motores de Combustão Interna*. 6ª Edição. Edited by Engebook. Engebook.
- Masum, B. M. *et al.* (2015) 'Effect of alcohol-gasoline blends optimization on fuel properties, performance and emissions of a SI engine', *Journal of Cleaner Production*.

- Elsevier Ltd, 86, pp. 230–237. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.08.032.
- McKendry, P. (2002) 'Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresour.', *Bioresource Technology*, 83(July 2001), pp. 37–46.
- Metcalf & Eddy (1995) *Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización*. 3rd edn. Edited by McGraw-Hill. Madrid.
- Motor Car (2020) *TU5 JP4*. Available at: <https://motor-car.net/peugeot-engines/item/20008-psa-tu-engine> (Accessed: 4 August 2020).
- Mourad, M. and Mahmoud, K. R. M. (2018) 'Performance investigation of passenger vehicle fueled by propanol/gasoline blend according to a city driving cycle', *Energy*. Elsevier Ltd, 149, pp. 741–749. doi: 10.1016/j.energy.2018.02.099.
- Nakason, K., Panyapinyopol, B. and Kanokkantapong, V. (2018) 'Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome', *Journal of the Energy Institute*. Elsevier Ltd, 91(2), pp. 184–193. doi: 10.1016/j.joei.2017.01.002.
- Needleman, H. and Gee, D. (2005) '3 Lead in petrol ' makes the mind give way ', *Lessons from health hazards*, pp. 46–75.
- Niessen, W. R., P.E and B.C.E.E. (2010) *Combustion and Incineration Processes - Applications in Environmental Engineering*. 4th Editio. Edited by Taylor & Francis Group. Boca Raton: CRC Press.
- Niskanen, A. *et al.* (2013) 'Enhancing landfill gas recovery', *Journal of Cleaner Production*, 55, pp. 67–71. doi: 10.1016/j.jclepro.2012.05.042.
- Noureddini, H., Teoh, B. C. and Davis Clements, L. (1992) 'Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids', *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(12), pp. 1189–1191. doi: 10.1007/BF02637678.
- OChemOnline (2016) 'Infrared Spectroscopy Absorption Table', *Chemistry LibreTexts*, pp. 1–4.
- Oliveira, A. P. (2018) *Valorização energética e material de lamas ricas em carbono e componentes minerais*. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova Lisboa.
- Oliveira, A. P. (2019) 'Hydrothermal Torrefaction of Mixtures of Biomass and Hydrocarbon-Rich Sludge in the Presence of Fossil Fuels', in Machado, J. M. and Soares, F. (eds) *Innovation, Engineering and Entrepreneurship*. Springer I, pp. 25–31. doi: 10.1007/978-3-319-91334-6.
- Onay, O. and Kockar, O. M. (2003) 'Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed', *Renewable Energy*, 28(15), pp. 2417–2433. doi: 10.1016/S0960-1481(03)00137-X.

- Owners Club 206cc, P. (2019) *TU5JP4 Technical Specifications, peugeot 206cc owners club*. Available at: <http://www.peugeot206cc.co.uk/repair-206/206/info/gb/b1bbmek3.htm> (Accessed: 1 April 2019).
- Öztop, H. F. *et al.* (2014) 'Using gasoline-like fuel obtained from waste automobile tires in a spark-ignited engine', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 36(13), pp. 1468–1475. doi: 10.1080/15567036.2011.576421.
- Paul, N. and Kemnitz, D. (2006) *Biofuels - Plants Raw materials Products, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)*. Gülzow, Germany.
- Petrović, J. *et al.* (2016) 'Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, pp. 267–277. doi: 10.1016/j.jaap.2016.02.010.
- Pinto, F. *et al.* (2014) 'Production of bio-hydrocarbons by hydrotreating of pomace oil', *Fuel*. Elsevier Ltd, 116, pp. 84–93. doi: 10.1016/j.fuel.2013.07.116.
- Poerschmann, J. *et al.* (2015) 'Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride)', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 119, pp. 682–689. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.058.
- Poulli, K. I., Mousdis, G. A. and Georgiou, C. A. (2005) 'Classification of edible and lampante virgin olive oil based on synchronous fluorescence and total luminescence spectroscopy', *Analytica Chimica Acta*, 542(2), pp. 151–156. doi: 10.1016/j.aca.2005.03.061.
- Poulopoulos, S. G., Samaras, D. P. and Philippopoulos, C. J. (2001) 'Regulated and unregulated emissions from an internal combustion engine operating on ethanol containing fuels', *Atmospheric Environment*, 35(26), pp. 4399–4406.
- Primo, E. Y. (1995) *Química Orgânica Básica e Aplicada - De la molécula a la industria (Tomo II)*. Edited by U. P. de Valencia. Editorial Reverté, S.A.
- Pulkrabek, W. W. (1997) *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine*. New Jersey: Prentice Hall, Inc.
- Ramos, M. *et al.* (2019) 'Biodiesel Production Processes and Sustainable Raw materials', *energies Review*, pp. 1–30. doi: 10.3390/en12234408.
- Regulation (EC) 1774/2002 (2002) 'Regulation (EC) 1774/2002 - Animal by-products not intended for human consumption', *Official Journal of the European Union*, pp. 1–95.
- Regulation (EC) N° 1069/2009 (2009) 'Regulation (EC) N° 1069/2009', *Official Journal of the European Union*, 300(April), pp. 1–33.
- Regulation (EU) N° 142/2011 (2011) 'Regulation (EU) N° 142/2011 - laying down health rules as regards animal by-products and derived products not intended for human

- consumpti', *Official Journal of the European Union*, L 54, pp. 1–254. Available at: <http://eur-lex.europa.eu/Notice.do?val=560531:cs&lang=en&list=694024:cs,578887:cs,578898:cs,575100:cs,560531:cs,&pos=5&page=1&nbl=5&pgs=10&hwords=&checktexte=checkbox&visu=#texte>.
- Regulation (EU) N° 333/2014 (2014) 'Regulation (EU) N° 333/2014', *Official Journal of the European Union*, (333), pp. 15–21.
- Reza, M. T. *et al.* (2013) 'Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 49, pp. 86–94. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.12.004.
- Richard C. Flagan and John C. Seinfeld (1988) *Fundamentals of air pollution engineering*. New Jersey: Prentice Hall, Inc. Available at: <http://resolver.caltech.edu/CaltechBOOK:1988.001>.
- Roesyadi, A. *et al.* (2013) 'HZSM-5 catalyst for cracking palm oil to gasoline: A comparative study with and without impregnation', *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 7(3), pp. 185–190. doi: 10.9767/bcrec.7.3.4045.185-190.
- Rover, M. R. and Brown, R. C. (2013) 'Quantification of total phenols in bio-oil using the Folin-Ciocalteu method', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 104, pp. 366–371. doi: 10.1016/j.jaap.2013.06.011.
- Rutz, D. and Janssen, R. (2008) *Biofuel Technology Handbook*. 2nd edn, WIP Renewable Energies. 2nd edn. München: WIP Renewable Energies. Available at: http://pssurvival.com/PS/Biogas/Biofuel_Technology_Handbook_1vs_WIP_2007.pdf.
- Samanya, J. *et al.* (2012) 'Characteristics of the upper phase of bio-oil obtained from co-pyrolysis of sewage sludge with wood, rapeseed and straw', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 94, pp. 120–125. doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.017.
- Schwab, A. W. *et al.* (1988) 'Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil', *JAACS*, 65(11), pp. 1781–1786.
- Shafie, S. A., Al-attab, K. A. and Zainal, Z. A. (2018) 'Effect of hydrothermal and vapothermal carbonization of wet biomass waste on bound moisture removal and combustion characteristics', *Applied Thermal Engineering*, 139(February), pp. 187–195. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.02.073.
- Shamsul, N. S., Kamarudin, S. K. and Rahman, N. A. (2017) 'Conversion of bio-oil to bio gasoline via pyrolysis and hydrothermal: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80(April 2016), pp. 538–549. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.245.
- Shen, Y. (2020) 'A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 134(August 2019), p. 105479.

doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105479.

Shenghua, L. *et al.* (2007) 'Study of spark ignition engine fueled with methanol/gasoline fuel blends', *Applied Thermal Engineering*, 27(11–12), pp. 1904–1910. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2006.12.024.

Shi, L. *et al.* (2017) 'Analysis of Edible Vegetable Oils by Infrared Absorption Spectrometry', *Atlantis Pres*, 86, pp. 286–289. doi: 10.2991/eame-17.2017.67.

Si, T. *et al.* (2017) 'Control of pollutants in the combustion of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder', *Fuel*. Elsevier Ltd, 208, pp. 439–446. doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.051.

Sikarwar, V. S. *et al.* (2017) 'Progress in biofuel production from gasification', *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, pp. 189–248. doi: 10.1016/j.pecs.2017.04.001.

da Silva Almeida, H. *et al.* (2017) 'Diesel-like hydrocarbon fuels by catalytic cracking of fat, oils, and grease (FOG) from grease traps', *Journal of the Energy Institute*, 90(3), pp. 337–354. doi: 10.1016/j.joei.2016.04.008.

Silva, R. V. S. *et al.* (2019) 'Comprehensive study of the liquid products from slow pyrolysis of crambe seeds: Bio-oil and organic compounds of the aqueous phase', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 123(September 2018), pp. 78–88. doi: 10.1016/j.biombioe.2019.02.014.

Silva, R. V. S. *et al.* (2020) 'Bioproducts from the pyrolysis of castor seed cake: basic dye adsorption capacity of biochar and antifungal activity of the aqueous phase', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(August 2020), p. 104825. doi: 10.1016/j.jece.2020.104825.

Singleton, V. L., Orthofer, R. and Lamuela-Raventós, R. M. (1998) 'Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent', *Methods in Enzymology*, 299(1974), pp. 152–178. doi: 10.1016/S0076-6879(99)99017-1.

Sintzoff, I. I. and Martin, P. J. (2001) 'Contributions of wood energy to sustainable development in Belgium Final Summary September 2001', *Main*, (September).

Sivasubramanian, H. *et al.* (2017) 'Performance, emission and combustion characteristics of a branched higher mass, C3 alcohol (isopropanol) blends fuelled medium duty MPFI SI engine', *Engineering Science and Technology, an International Journal*. Karabuk University, 20(2), pp. 528–535. doi: 10.1016/j.jestch.2016.11.013.

Solomons, T. and Fryhle, C. (2000) *Organic Chemistry*. 7th edn. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Sorate, K. A. and Bhale, P. V. (2015) 'Biodiesel properties and automotive system

- compatibility issues', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 41, pp. 777–798. doi: 10.1016/j.rser.2014.08.079.
- Sotelo-Boyás, R., Liu, Y. and Minowa, T. (2011) 'Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zelite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, pp. 2791–2799. doi: 10.1021/ie100824d.
- Sotelo-boyás, R. and Trejo-zárraga, F. (2012) 'Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels', *Intech*. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/48710>.
- Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F. and Hernández-Loyo, F. D. J. (2012) 'Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels', in *Hydrogenation 338 pages, Chapters published October 10, 2012 under CC BY 3.0 license*. Intech, p. 338. doi: 10.5772/48710.
- Sousanis, J. (2011) *World Vehicle Population Tops 1 Billion Units*, *WardsAuto*. Available at: <http://wardsauto.com/news-analysis/world-vehicle-population-tops-1-billion-units> (Accessed: 31 March 2017).
- Stedile, T. *et al.* (2015) 'Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 50, pp. 92–108. doi: 10.1016/j.rser.2015.04.080.
- Stemann, J., Putschew, A. and Ziegler, F. (2013) 'Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 143, pp. 139–146. doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.098.
- Stirling, R. J., Snape, C. E. and Meredith, W. (2018) 'The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass', *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 177, pp. 152–158. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.04.023.
- Suiuyay, C. *et al.* (2020) 'Effect of gasoline-like fuel obtained from hard-resin of Yang (*Dipterocarpus alatus*) on single cylinder gasoline engine performance and exhaust emissions', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 153, pp. 634–645. doi: 10.1016/j.renene.2020.02.036.
- Taherzadeh, M. J. and Karimi, K. (2007a) 'Acid-Based Hydrolysis Processes for Ethanol From Lignocellulosic Materials: a Review', *BioResources*, pp. 472–499.
- Taherzadeh, M. J. and Karimi, K. (2007b) 'Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review', *BioResources*, 2(4), pp. 707–738. doi: 10.15376/biores.2.4.707-738.
- Taufiqurrahmi, N. and Bhatia, S. (2011) 'Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels', *Energy & Environmental Science*, 4(4), p. 1087. doi:

10.1039/c0ee00460j.

Tekin, K., Karagöz, S. and Bektaş, S. (2014) 'A review of hydrothermal biomass processing', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, pp. 673–687. doi: 10.1016/j.rser.2014.07.216.

Ting, W. J. *et al.* (2006) 'Application of binary immobilized *Candida rugosa* lipase for hydrolysis of soybean oil', *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 42(1–2), pp. 32–38. doi: 10.1016/j.molcatb.2006.06.009.

Toor, S. S., Rosendahl, L. and Rudolf, A. (2011) 'Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies', *Energy*. Elsevier Ltd, 36(5), pp. 2328–2342. doi: 10.1016/j.energy.2011.03.013.

Topgül, T. (2015) 'The effects of MTBE blends on engine performance and exhaust emissions in a spark ignition engine', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 138, pp. 483–489. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.06.024.

Tradler, S. B. *et al.* (2018) 'Hydrothermal carbonization as an all-inclusive process for food-waste conversion', *Bioresource Technology Reports*. The Authors., 2, pp. 77–83. doi: 10.1016/j.biteb.2018.04.009.

Turner, J. *et al.* (2012) *GEM Ternary Blends: Testing Iso-Stoichiometric Mixtures of Gasoline, Ethanol and Methanol in a Production Flex-Fuel Vehicle Fitted with a Physical Alcohol Sensor*, *SAE Technical Papers*. doi: <https://doi.org/10.4271/2012-01-1279>.

Valdés, C. F. *et al.* (2016) 'Co-gasification of sub-bituminous coal with palm kernel shell in fluidized bed coupled to a ceramic industry process', *Applied Thermal Engineering*, 107, pp. 1201–1209. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.07.086.

Villacampa, J. I. *et al.* (2003) 'Catalytic decomposition of methane over Ni/Al₂O₃ coprecipitated catalysts - Reaction and regeneration studies', *Applied Catalysis A: General*, 252(2), pp. 363–383. doi: 10.1016/S0926-860X(03)00492-7.

Voet, D. and Voet, J. G. (2004) *Biochemistry*. Wiley International Edition.

Waldheim, L. (2001) 'HEATING VALUE OF GASES FROM Report prepared for: IEA Bioenergy Agreement', *English*, (May).

Wallace, T. *et al.* (2017) 'International evolution of fat, oil and grease (FOG) waste management - A review', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 187, pp. 424–435. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.11.003.

Wang, T. *et al.* (2018) 'A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 90(February), pp. 223–247. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.071.

- Wardsauto.com (2017) *World Vehicle Sales*, WardsAuto. Available at: <http://wardsauto.com/datasheet/world-vehicle-sales-january-2017> (Accessed: 17 March 2017).
- Wiggers, V. R. *et al.* (2009) 'Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant', *Fuel*, 88(11), pp. 2135–2141. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.006>.
- Wilk, M. *et al.* (2020) 'Upgrading of green waste into carbon-rich solid biofuel by hydrothermal carbonization: The effect of process parameters on hydrochar derived from acacia', *Energy*, 202. doi: 10.1016/j.energy.2020.117717.
- Xu, B. *et al.* (2020) 'Effects of mixture of CO₂ /CH₄ as pyrolysis atmosphere on pine wood pyrolysis products', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 162, pp. 1243–1254. doi: 10.1016/j.renene.2020.08.069.
- Xu, J. *et al.* (2010) 'Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 101(24), pp. 9803–9806. doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.147.
- Xu, R. *et al.* (2011) 'Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), pp. 263–272. doi: 10.1016/j.jaap.2011.03.001.
- Xue, Y. *et al.* (2015) 'Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor', *Fuel*. Elsevier Ltd, 156, pp. 40–46. doi: 10.1016/j.fuel.2015.04.033.
- Yadav, P. K. S., Singh, O. and Singh, R. P. (2010) 'Performance test of palm fatty acid biodiesel on compression ignition engine', *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 1(1), pp. 1–9.
- Yao, Z. and Ma, X. (2018) 'Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo', *Bioresource Technology*. Elsevier, 247(381), pp. 302–309. doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.098.
- Ye, S. *et al.* (2014) 'Influence of rotating speed on pyrolysis products of waste plastics in rotary kiln', *Chinese Society of Electrical Engineering*. doi: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.2014.23.016.
- Yeoh, K. H. *et al.* (2018) 'Upgrading agricultural wastes using three different carbonization methods: Thermal, hydrothermal and vapothermal', *Bioresource Technology*, 265(June), pp. 365–371. doi: 10.1016/j.biortech.2018.06.024.
- Yuan, C. *et al.* (2019) 'Optimization of hydrothermal co-liquefaction of seaweeds with lignocellulosic biomass: Merging 2nd and 3rd generation feedstocks for enhanced bio-oil production', *Energy*. Elsevier Ltd, 173, pp. 413–422. doi:

10.1016/j.energy.2019.02.091.

Yuan, J. *et al.* (2018) 'Wet torrefaction of biomass for high quality solid fuel production: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 91(April), pp. 259–271. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.097.

Yusri, I. M. *et al.* (2016) 'Experimental investigation of combustion, emissions and thermal balance of secondary butyl alcohol-gasoline blends in a spark ignition engine', *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 123(2016), pp. 1–14. doi: 10.1016/j.enconman.2016.05.082.

Zhang, H. *et al.* (2011) 'Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 102(5), pp. 4258–4264. doi: 10.1016/j.biortech.2010.12.075.

Zhang, L., Xu, C. (Charles) and Champagne, P. (2010) 'Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass', *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 51(5), pp. 969–982. doi: 10.1016/j.enconman.2009.11.038.

Zhang, S. *et al.* (2017) 'Effects of wet torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis product properties of rice husk', *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 141, pp. 403–409. doi: 10.1016/j.enconman.2016.10.002.

Zhang, S. *et al.* (2019) 'Liquefaction of biomass and upgrading of bio-oil: A review', *Molecules*, 24(12), pp. 1–30. doi: 10.3390/molecules24122250.

Zhang, Y. *et al.* (2003) 'Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment', *Bioresource Technology*, 89(1), pp. 1–16. doi: 10.1016/S0960-8524(03)00040-3.

Zhang, Z. *et al.* (2017) 'Hydroconversion of waste cooking oil into green biofuel over hierarchical USY-Supported NiMo catalyst: A comparative study of desilication and dealumination', *Catalysts*, 7(10). doi: 10.3390/catal7100281.

Zheng, Y. *et al.* (2018) 'Insights into pyrolysis and catalytic co-pyrolysis upgrading of biomass and waste rubber seed oil to promote the formation of aromatics hydrocarbon', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 43(34), pp. 16479–16496. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.079.

Zhou, H., Brown, R. C. and Wen, Z. (2019) 'Anaerobic digestion of aqueous phase from pyrolysis of biomass: Reducing toxicity and improving microbial tolerance', *Bioresource Technology*. Elsevier, 292(August), p. 121976. doi: 10.1016/j.biortech.2019.121976.

ANEXOS

Tabela A.3. 1 – Rendimentos de produtos da pirólise.

Código do ensaio	Rendimentos de pirólise (%m/m)			
	Gases	Fração Aquosa	Fração Orgânica	Sólidos
OGU (CH ₄ , 2, 420, 20)	20,60	0,43	78,04	0,92
OGU (CH ₄ , 4, 420, 20)	22,72	0,47	75,35	1,46
OGU (CH ₄ , 6, 420, 20)	18,01	0,12	80,64	1,23
OAU (CH ₄ , 2, 420, 20)	24,32	7,10	66,31	2,26
OAU (CH ₄ , 4, 420, 20)	19,65	8,87	69,28	2,21
OAU (CH ₄ , 6, 420, 20)	20,63	6,06	71,08	2,23
OGU (CH ₄ , 4, 400, 20)	23,65	0,26	75,94	0,15
OGU (CH ₄ , 4, 440, 20)	27,72	1,48	66,53	4,27
OAU (CH ₄ , 4, 400, 20)	15,69	9,86	72,81	1,64
OAU (CH ₄ , 4, 440, 20)	19,37	10,75	67,26	2,61
OGU (CH ₄ , 4, 420, 10)	24,36	0,26	74,83	0,55
OGU (CH ₄ , 4, 420, 30)	22,62	0,76	74,56	2,06
OAU (CH ₄ , 4, 420, 10)	15,14	9,08	74,61	1,18
OAU (CH ₄ , 4, 420, 30)	20,71	10,92	64,66	3,70
OGU (<0, 420, 10)	12,26	1,60	86,14	0,00
OGU (<0, 420, 20)	16,75	1,20	80,41	1,64
OGU (<0, 420, 30)	19,94	1,00	76,59	2,48
OGU (BS, <0, 420, 20)	24,98	0,94	67,01	7,07
OGU (CS, <0, 420, 20)	24,86	0,95	59,24	14,95
OGU (BS, CH ₄ , 4, 420, 20)	27,05	0,92	64,34	7,69
OGU (CS, CH ₄ , 4, 420, 20)	31,75	0,90	52,63	14,73

Tabela A.5. 1 – Rendimentos de produtos resultantes da pirólise do OAU com diferentes níveis de incorporação de BP a 300 e 350 °C, durante 60 min e sob vácuo inicial.

Biomassa de pinho (%m/m)	Temperatura da reação (°C)	Rendimentos de pirólise (%m/m)			
		Gases	Fase Aquosa	Bio-óleo	Sólidos
0	300	9,04	7,58	82,55	0,83
	350	11,98	10,46	76,53	1,03
9	300	10,13	16,75	67,98	5,14
	350	12,75	17,67	63,84	5,74
23	300	23,19	19,44	36,94	20,43
	350	25,68	21,30	31,48	21,54
38	300	25,18	22,42	24,27	28,13
	350	26,09	24,57	23,84	25,50

Tabela A.5. 2 – Composição elementar e poder calorífico superior (PCS) dos sólidos obtidos nos ensaios de pirólise do OAU com incorporação de BP.

Biomassa de pinho (%m/m)	Temperatura de reação (°C)	Composição elementar (%m/m, b.s.)					PCS (MJ.kg ⁻¹)
		C	H	N	S	O	
0	300	50,0	5,5	1,3	0,2	43,0	24,3
	350	65,1	5,9	1,0	0,1	27,9	29,9
9	300	71,7	8,3	1,1	0,1	18,8	33,3
	350	78,5	5,2	0,9	0,0	16,3	35,5
23	300	74,8	7,3	1,8	0,1	16,0	34,0
	350	82,0	5,0	1,6	0,1	11,3	36,6
38	300	75,7	6,8	1,4	0,1	16,0	34,5
	350	68,7	4,6	2,9	0,1	23,7	32,8