

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



**Produção de biocombustíveis avançados pelo  
processo de hidroxigenação utilizando  
bio óleos e óleos alimentares usados.**

Miguel Luís João de Carvalho

**Mestrado em Engenharia da Energia e Ambiente**

Dissertação orientada por:  
Paula Costa  
Filomena Pinto

## **Agradecimentos**

Antes de mais, um grande agradecimento às minhas orientadoras, a Professora Doutora Paula Costa e a Professora Doutora Filomena Pinto, por todo o apoio e simpatia.

Quero agradecer ao investigador Filipe Paradela pela paciência, esclarecimento de dúvidas e pelos conhecimentos transmitidos em laboratório.

Ao LNEG, e em particular à Unidade de Bioenergia, agradeço pela cedência das instalações, pelo acesso ao equipamento necessário e pelo apoio técnico prestado por toda a equipa de laboratório.

Aos meus amigos de longa data, agradeço pela amizade que me têm dedicado ao longo dos anos e por estarem sempre presentes em momentos importantes da minha vida.

Quero também deixar um agradecimento sentido às pessoas que tive a sorte de conhecer ao longo do meu percurso na FCUL e no ISA, e que se tornaram essenciais na minha vida, contribuindo para o meu crescimento pessoal e académico.

À minha família, o meu eterno agradecimento, em especial à minha irmã, à minha mãe e aos meus avós maternos, pelo amor, pelo apoio incondicional e pela força que sempre me transmitiram.

Por fim, agradeço profundamente ao meu pai, que, apesar de já não estar fisicamente presente, sei que me apoiaria e se sentiria orgulhoso da pessoa em que me tornei.

Este trabalho foi executado no âmbito do projeto PYRAGRAF que recebeu financiamento do programa de investigação e inovação Horizonte Europa da União Europeia ao abrigo do grant agreement no. 101114608

## Resumo

A crescente procura por alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis tem impulsionado a investigação sobre a produção de biocombustíveis avançados. O presente estudo investiga o processo de hidroxigenação para a valorização de bio óleo de eucalipto e óleos alimentares usados (OAU) utilizando como catalisador CoMo, com o objetivo de otimizar as condições de reação para maximizar o rendimento de hidrocarbonetos adequados para a utilização como combustíveis de transporte. O trabalho experimental avaliou a influência da temperatura, da pressão inicial de H<sub>2</sub> e da composição da matéria-prima na produção de hidrocarbonetos, utilizando uma abordagem de planeamento fatorial fracionado. Para tal, foi construída uma matriz fatorial que integra coeficientes individuais (efeitos principais da temperatura, da pressão inicial de H<sub>2</sub> e da composição da matéria-prima), coeficientes de interação (efeitos combinados entre os fatores) e coeficientes quadráticos. O estudo propõe cinco cenários de construção desta matriz, culminando na seleção de um cenário composto por oito coeficientes que demonstraram a maior influência no rendimento dos produtos sólido, gasoso e da fase líquida orgânica.

O estudo sobre a influência da temperatura avaliou reações a 300°C e 440°C, com uma pressão inicial de hidrogénio de 0,09 MPa e 1,1 MPa. Os resultados demonstraram que temperaturas mais elevadas favoreceram a formação de produtos na fase gasosa devido ao aumento das reações de craqueamento térmico e descarboxilação, enquanto os rendimentos da fase líquida diminuíram. O melhor rendimento de n-alcenos foi obtido a 440°C usando apenas OAU, atingindo-se o valor de 30,5% (v/v), sendo os hidrocarbonetos predominantes n-C<sub>17</sub> e n-C<sub>15</sub>. No entanto, observou-se um aumento de compostos oxigenados quando foi utilizado bio óleo, indicando uma menor eficiência na remoção de oxigénio.

No estudo do efeito da pressão de hidrogénio, foram realizadas experiências a 0,09 MPa e 1,1 MPa, mantendo a temperatura e o tempo de residência constantes. Os resultados confirmaram que pressões mais elevadas de hidrogénio aumentaram a eficiência da hidroxigenação, reduzindo significativamente o conteúdo de compostos oxigenados na fase líquida e aumentando o rendimento de hidrocarbonetos saturados. O maior rendimento de n-alcenos foi alcançado a 440°C com OAU, com concentrações entre 12-12,8% (v/v) na gama C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (compostos característicos de gasolina) e na gama C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub> (compostos característicos de diesel) entre 17,7-19,4% (v/v). A maior disponibilidade de H<sub>2</sub> favoreceu a descarbonização em detrimento da descarboxilação, resultando numa menor formação de CO<sub>2</sub> e numa maior produção de CO nos compostos gasosos. Por outro lado, pressões mais baixas promoveram a formação de coque devido ao aumento da polimerização de compostos oxigenados.

O estudo do efeito da composição da matéria-prima analisou o uso de bio óleo, OAU e misturas 50:50 em condições de 400°C e 0.55 MPa com o objetivo de estudar a sinergia entre os dois tipos de matéria-prima. No entanto, a fração de bio óleo na mistura levou a um aumento da formação de coque, impactando negativamente a eficiência do catalisador e no rendimento de hidrocarbonetos. A utilização de condições mais severas (440°C e 1,1 MPa) resultou num aumento significativo de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, indicando que estas condições favoreceram reações de aromatização em detrimento da saturação de hidrocarbonetos.

Os resultados demonstram que as condições de reação desempenham um papel crucial na definição da composição do biocombustível, com a temperatura e a pressão de hidrogénio a influenciarem diretamente a eficiência da remoção de oxigénio, a distribuição dos produtos e o equilíbrio entre os rendimentos líquidos e gasosos. Este estudo destaca que a conversão de OAU é mais eficiente do que a de bio óleo devido ao seu menor conteúdo em oxigénio, enquanto a incorporação de bio óleo aumenta os subprodutos aromáticos e sólidos, reduzindo a eficiência do processo. A mistura 50:50 proporcionou um compromisso entre o rendimento do produto e a qualidade dos hidrocarbonetos.

**Palavras-chave:** Hidroxigenação, Biocombustíveis avançados, Rendimento de n-alcenos, Bio óleo, Óleo alimentar usado.

## Abstract

The increasing demand for sustainable alternatives to fossil fuels has driven research into the production of advanced biofuels. This study investigates the hydrodeoxygenation process for the valorization of eucalyptus bio-oil and waste cooking oils (WCO), using CoMo catalyst with the aim of optimizing the reaction conditions to maximize the yield of hydrocarbons suitable for use as transport fuels.

The experimental work evaluated the influence of temperature, initial H<sub>2</sub> pressure, and feedstock composition on the production of hydrocarbons, utilizing a fractional factorial design approach. To this end, a factorial matrix was constructed that integrates individual coefficients (main effects of temperature, initial H<sub>2</sub> pressure, and feedstock composition), interaction coefficients (combined effects of the factors), and quadratic coefficients. The study proposes five scenarios for constructing this matrix, culminating in the selection of a scenario composed of eight coefficients, which demonstrated the greatest influence on the yield of the solid, gaseous, and organic liquid phases.

The investigation into the effect of temperature involved reactions conducted at 300°C and 440°C, with initial hydrogen pressures of 0,09 MPa and 1,1 MPa. The results demonstrated that higher temperatures favored the formation of gaseous products due to increased thermal cracking and decarboxylation reactions, while the yields of the liquid phase decreased. The best yield of n-alkanes was obtained at 440°C using only WCO, reaching 30,5% (v/v), with n-C<sub>17</sub> and n-C<sub>15</sub> as the predominant hydrocarbons. However, an increase in oxygenated compounds was observed when bio-oil was used, indicating a lower efficiency in oxygen removal.

The effect of hydrogen pressure was studied through experiments at 0,09 MPa and 1,1 MPa, while keeping the temperature and residence time constant. The findings confirmed that higher hydrogen pressures increased the efficiency of hydrodeoxygenation, significantly reducing the content of oxygenated compounds in the liquid phase and enhancing the yield of saturated hydrocarbons. The highest yield of n-alkanes was achieved at 440°C with WCO, with concentrations ranging between 12–12,8% (v/v) in the C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> range (compounds characteristic of petrol) and between 17,7–19,4% (v/v) in the C<sub>11</sub>–C<sub>20</sub> range (compounds characteristic of diesel). The greater availability of H<sub>2</sub> favored decarbonization over decarboxylation, resulting in lower CO<sub>2</sub> formation and a higher production of CO in the gaseous phase. Conversely, lower pressures promoted coke formation due to the increased polymerization of oxygenated compounds.

The effect of feedstock composition was examined by analyzing the use of bio-oil, WCO, and 50:50 mixtures under conditions of 400°C and 0,55 MPa, with the aim of investigating the synergy between the two types of feedstocks. However, the presence of bio-oil in the mixture led to increased coke formation, adversely affecting catalyst efficiency and hydrocarbon yield. The application of more severe conditions (440°C and 1,1 MPa) resulted in a significant increase in polycyclic aromatic hydrocarbons, indicating that these conditions favored aromatization reactions over the saturation of hydrocarbons.

The results demonstrate that the reaction conditions play a crucial role in defining the composition of the biofuel, with both temperature and hydrogen pressure directly influencing the efficiency of oxygen removal, the distribution of products, and the balance between liquid and gaseous yields. This study highlights that the conversion of WCO is more efficient than that of bio-oil due to its lower oxygen content, while the incorporation of bio-oil increases the production of aromatic and solid by-products, thereby reducing process efficiency. The 50:50 mixture provided a compromise between product yield and hydrocarbon quality.

**Keywords:** Hydrodeoxygenation, Advanced biofuels, n-Alkane yield, Bio oil, Waste cooking oil.

# Índice

## Conteúdo

1	Introdução .....	13
1.1	Enquadramento.....	13
1.1.1	Diferenças entre países desenvolvidos e em desenvolvimento .....	15
1.2	Biocombustíveis.....	18
1.2.1	Resíduos florestais em contexto nacional.....	19
1.2.2	Diferentes tipos de biocombustíveis.....	19
1.2.3	Óleos Vegetais Hidrotratados (HVO).....	20
1.3	Objetivos e Perguntas de Investigação .....	22
1.4	Projeto PYRAGRAF .....	23
2	Revisão Bibliográfica.....	25
2.1	Reação de Hidrogenação .....	25
2.1.1	Reações químicas do processo .....	26
2.1.2	Efeito da variação dos parâmetros reacionais.....	28
2.2	Desenho Fatorial .....	32
3	Métodos .....	38
3.1	Parte experimental.....	38
3.2	Caraterização da matéria-prima.....	38
3.3	Procedimento experimental.....	39
3.4	Recolha e análise do produto gasoso.....	41
3.4.1	Análise do produto gasoso.....	41
3.5	Recolha e análise do produto líquido .....	42
3.5.1	Separação da fase orgânica e fase aquosa.....	42
3.5.2	Extração do catalisador.....	42
4	Resultados e Discussão .....	44
4.1	Desenho fatorial .....	44
4.2	Modelação do desenho fatorial .....	45
4.2.1	Cenários de estudo.....	46
4.2.2	Rendimento de produto sólido.....	47
4.2.3	Rendimento de produto gasoso.....	52
4.2.4	Rendimento da fase orgânica.....	58
4.3	Análise dos resultados e perfis da reação .....	64

4.4	Estudo do efeito da temperatura na hidrogenação no bio óleo e OAU .....	65
4.4.1	Rendimento dos produtos resultantes dos ensaios de influência de temperatura	66
4.5	Efeito de pressão inicial de H <sub>2</sub> .....	74
4.5.1	Composição química do produto líquido dos ensaios de estudo de influência de pressão inicial de H <sub>2</sub> .....	77
4.5.2	Composição do produto gasoso dos ensaios de influência de pressão inicial de H <sub>2</sub>	83
4.6	Estudo do efeito da mistura de matérias-primas .....	86
4.6.1	Composição dos produtos gasosos dos ensaios de estudo da influência de mistura de MP	88
4.6.2	Composição do produto líquido dos ensaios de estudo de influência de mistura de MP	90
4.6.3	Composição de n-alcenos dos ensaios de repetibilidade .....	92
5	Conclusão.....	97
6	Críticas ao trabalho e sugestões de trabalho futuro.....	99
7	Referências.....	100
8	Anexos .....	104

# Índice de Figuras

Figura 1.1- Percentagem das fontes de produção de energia no mix energético mundial no ano de 2022 (Adaptado: Energy Institute, 2022) .....	13
Figura 1.2- Consumo de energia primária por região em Exajoules no período de 2013 a 2023; adaptado (Energy Institute, 2024) .....	15
Figura 1.3- Emissões de carbono provenientes da produção de energia (MtCO <sub>2</sub> ) no período de 2013 a 2023; adaptado (Energy Institute, 2024) .....	16
Figura 1.4- Percentagem de energia renovável no mix energético de Portugal (2000-2022); (Adaptado: Por Data, 2024) .....	17
Figura 1.5- <a href="https://www.un.org/sustainabledevelopment/news/communications-material/">https://www.un.org/sustainabledevelopment/news/communications-material/</a> .....	17
Figura 1.6- Diferentes tipos de matéria-prima usados na produção de FAME e HVO; (Adaptado: LNEG, 2018) .....	18
Figura 3.1- Composição química do óleo alimentar usado .....	38
Figura 3.2- Composição química do bio óleo .....	39
Figura 3.3- Esquema da instalação experimental utilizada no presente estudo. 1- Autoclave; 2- Garrafa de azoto (N <sub>2</sub> ); 3- Garrafa de hidrogénio (H <sub>2</sub> ); 4- Controlador digital; 5- Medidor de gases; 6- Termopar; 7- Tubo de entrada de gases; 8- Manómetro; 9- Tina com gelo; 10- Controlo da válvula de arrefecimento; 11- Tubo de escape dos gases; 12- Válvula de recolha de gases; 13- Controlo da velocidade de agitação; 14- Forno; adaptado (Pinto et al, 2012) .....	41
Figura 4.1- Modelo do desenho fatorial do presente estudo representado graficamente .....	45
Figura 4.2- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais no fator de rendimento sólido .....	48
Figura 4.3- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + interação no fator de rendimento sólido .....	49
Figura 4.4- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + quadráticos no fator de rendimento sólido .....	50
Figura 4.5- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes no fator de rendimento sólido .....	51
Figura 4.6- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 8 coeficientes no fator de rendimento sólido .....	52
Figura 4.7- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais no fator de rendimento produto gasoso .....	53
Figura 4.8- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + interação no fator de rendimento produto gasoso .....	54
Figura 4.9- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + quadráticos no fator de rendimento produto gasoso .....	55
Figura 4.10- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes no fator de rendimento produto gasoso .....	56
Figura 4.11- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 8 coeficientes no fator de rendimento produto gasoso .....	57
Figura 4.12- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais para o fator de rendimento FO .....	59
Figura 4.13- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais e interação para o fator de rendimento FO .....	60
Figura 4.14- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais e quadráticos para o fator de rendimento FO .....	61

Figura 4.15- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes para o fator de rendimento FO .....	62
Figura 4.16- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes 8 coeficientes para o fator rendimento de FO .....	63
Figura 4.17- Perfil de temperatura e pressão do interior da autoclave no ensaio 4. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C .....	65
Figura 4.18- Rendimento mássico das diferentes fases dos produtos resultantes dos ensaios de estudo da influência de temperatura. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min, ensaios 3 e 8 à temperatura de estudo de 300°C; ensaios 4 e 9 a 440°C .....	66
Figura 4.19- Composição do produto gasoso dos ensaios de influência de temperatura. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min, ensaios 3 e 8 à temperatura de estudo de 300°C; ensaios 4 e 9 a 440°C .....	67
Figura 4.20- Percentagem volumétrica de hidrocarbonetos gasosos constituintes do produto gasoso dos ensaios de influência de temperatura. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min, ensaios 3 e 8 à temperatura de estudo de 300°C; ensaios 4 e 9 a 440°C .....	69
Figura 4.21- Distribuição dos compostos químicos presentes no produto líquido no ensaio 3 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 300°C .....	70
Figura 4.22- Distribuição dos compostos químicos presentes no produto líquido no ensaio 4 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C .....	70
Figura 4.23- Distribuição dos compostos químicos presentes no produto líquido no ensaio 8 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 300°C .....	71
Figura 4.24- Distribuição da composição química do produto líquido do ensaio 8 categorizada por compostos oxigenados, compostos não oxigenados e água em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 300°C .....	71
Figura 4.25- Distribuição dos compostos químicos presentes no produto líquido no ensaio 9 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C .....	72
Figura 4.26- Percentagem volumétrica dos n-alcanos formados nos ensaios 8 e 9 respetivamente. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; a temperaturas de 300°C e 440°C respetivamente .....	73
Figura 4.27- Percentagem volumétrica de n-alcanos com o número de átomos de carbono entre n-C <sub>5</sub> e n-C <sub>10</sub> e n-C <sub>11</sub> e n-C <sub>20</sub> dos ensaios de óleo alimentar usado. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C .....	73
Figura 4.28- Percentagem mássica do tipo de composição do produto total do ensaio nº 1 e 3. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C .....	74
Figura 4.29- Percentagem mássica das diferentes fases presentes no produto final do ensaio 2 e 4. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C .....	75
Figura 4.30- Percentagem mássica das diferentes fases presentes no produto total do ensaio nº 6 e 8. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C .....	76
Figura 4.31- Percentagem mássica das diferentes fases presente no produto total dos ensaios 7 e 9. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C .....	76
Figura 4.32- Composição química do produto líquido do ensaio 1 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 300°C .....	77
Figura 4.33- Composição química do produto líquido do ensaio 3 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 300°C .....	78
Figura 4.34- Composição química do produto líquido do ensaio 2 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 440°C .....	78
Figura 4.35- Distribuição em percentagem volumétrica dos compostos químicos formados no ensaio nº 4. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C .....	79

Figura 4.36- Composição da fase líquida em percentagem volumétrica dos ensaios 6 e 8. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C .....	79
Figura 4.37- Composição da fase aquosa em percentagem volumétrica do ensaio 7. Condições experimentais: 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 440°C .....	80
Figura 4.38- Composição da fase orgânica em percentagem volumétrica dos ensaios nº 7 e 9. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C .....	81
Figura 4.39- Percentagem volumétrica dos n-alcenos presentes na composição da fase orgânica dos ensaios 7 e 9. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C .....	82
Figura 4.40- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n-C5 e n-C10 e n-C11 e n-C20 dos ensaios 7 e 9. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C .....	82
Figura 4.41- Percentagem volumétrica de CO <sub>2</sub> , Co e de C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> presentes no produto gasoso dos ensaios de bio óleo. Condições experimentais: ensaios 1 e 3 sob pressão de 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C. Ensaios 2 e 4, sob pressão de 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C .....	84
Figura 4.42- Percentagem volumétrica de C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> presente no produto gasoso dos ensaios de bio óleo. Condições experimentais: ensaios 1 e 3 sob pressão de 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C. Ensaios 2 e 4, sob pressão de 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C .....	84
Figura 4.43- Percentagem volumétrica de CO <sub>2</sub> , Co e de C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> da fase gasosa dos ensaios de OAU. Condições experimentais: ensaios 7 e 9 respetivamente sob pressão de 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C. Ensaio 8, sob pressão de 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 300°C .....	85
Figura 4.44- Percentagem volumétrica dos hidrocarbonetos gasosos presentes nos ensaios de OAU. Condições experimentais: ensaios 7 e 9 respetivamente sob pressão de 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C. Ensaio 8, sob pressão de 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 300°C .....	86
Figura 4.45- Percentagem mássica do produto final dos ensaios de mistura por fases. Condições experimentais: ensaios 5, 10 e 11 sob pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min; 400°C. Ensaio 12 sob pressão de 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C .....	87
Figura 4.46- Rendimento do produto final por fases do estudo de Manrique obtido pelo co-hidrotratamento de bio óleo com OAU a diferentes concentrações. Adaptado (Manrique, 2024) .....	88
Figura 4.47- Percentagem volumétrica relativa de CO <sub>2</sub> , Co e C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> presentes na fase gasosa dos ensaios de mistura. Condições experimentais: ensaios 5, 10 e 11 sob pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min; 400°C. Ensaio 12 sob pressão de 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C .....	89
Figura 4.48- Percentagem volumétrica relativa de hidrocarbonetos (C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ) presentes na fase gasosa dos ensaios de mistura. Condições experimentais: ensaios 5, 10 e 11 sob pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min; 400°C. Ensaio 12 sob pressão de 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C .....	89
Figura 4.49- Percentagem volumétrica da distribuição de compostos químicos presentes no ensaio 11 por presença de O <sub>2</sub> e água. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min; 400°C .....	90
Figura 4.50- Percentagem volumétrica dos compostos químicos presentes no ensaio 11 FO.....	90
Figura 4.51- Percentagem volumétrica da distribuição de compostos químicos presentes no ensaio 5 por presença de O <sub>2</sub> e água. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa) ; TR=30 min; 400°C .....	91
Figura 4.52- Percentagem volumétrica dos compostos químicos presentes no ensaio 5 FO.....	91

Figura 4.53- Percentagem volumétrica da distribuição de compostos químicos presentes no ensaio 10 por presença de O <sub>2</sub> e água. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min; 400°C .....	92
Figura 4.54- Percentagem volumétrica dos compostos químicos presentes no ensaio 10 FO .....	92
Figura 4.55- Percentagem volumétrica de n-alcenos presentes nos ensaios de repetibilidade. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min; 400°C .....	93
Figura 4.56- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n-C <sub>5</sub> e n-C <sub>10</sub> e n-C <sub>11</sub> e n-C <sub>20</sub> dos ensaios de repetibilidade. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min; 400°C .....	94
Figura 4.57- Percentagem volumétrica de n-alcenos que constituem o produto líquido FO dos ensaios 11 e 12. Condições experimentais: sob pressão 80 e 160 psi; TR=30 min; 400 e 440°C respetivamente .....	95
Figura 4.58- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n-C <sub>5</sub> e n-C <sub>10</sub> e n-C <sub>11</sub> e n-C <sub>20</sub> dos ensaios 11 e 12. Condições experimentais: sob pressão 80 e 160 psi; TR=30 min; 400 e 440°C respetivamente .....	95
Figura 4.59- Percentagem volumétrica de n-alcenos dos ensaios 9 e 12. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C respetivamente .....	96
Figura 4.60- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n-C <sub>5</sub> e n-C <sub>10</sub> e n-C <sub>11</sub> e n-C <sub>20</sub> dos ensaios 9 e 12. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa) ; TR=30 min; 440°C respetivamente.....	96
Figura A.1- Fotografia das Garrafas de H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .....	104
Figura A.2- Fotografia do controlador digital Parr (4842).....	104
Figura A.3- Fotografia do forno utilizado no aquecimento da autoclave construído por Termolab Fornos Elétricos, Lda .....	104
Figura A.4- Fotografia da extração do produto gasoso para o medidor de volume, de modo a quantificar o seu volume.....	104
Figura A.5- Fotografia do processo da análise química do produto gasoso pelo aparelho de cromatografia, Agilent / HP 6890.....	105
Figura A.6- Fotografia da realização do ensaio experimental, representado o processo de aquecimento da autoclave pelo forno elétrico. ....	105
Figura A.7- Fotografia do exsiccador utilizado para a secagem no processo de separação de produto líquido do sólido. ....	105
Figura A.8- Fotografia da autoclave na qual foram realizados os ensaios experimentais, construído em Hastelloy C-276 pela Parr Instruments.....	105
Figura A.9- Fotografia do produto líquido obtido na realização dos diferentes ensaios experimentais feitos na presente dissertação.....	106

## Índice de tabelas

Tabela 1.1- Comparação do HVO (NExBTL) com as Normas TS 15940 e EN 590; adaptado (Neste oil, 2012) .....	21
Tabela 2.1- Tabela resumo das condições experimentais dos estudos sobre HDO em OAU e bio óleo .....	32
Tabela 2.2- Matriz fatorial do problema hipotético. Adaptado (Leardi,2009).....	35
Tabela 4.1-Modelo fracional experimental utilizado .....	44
Tabela 4.2 - Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais, fator de estudo: rendimento de produto sólido .....	48
Tabela 4.3- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + coeficientes de interação, fator de estudo: rendimento de produto sólido .....	49
Tabela 4.4- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + coeficientes quadráticos para o fator rendimento de produto sólido .....	50
Tabela 4.5- Modelo de desenho fatorial, cenário de 11 coeficientes (overfitting) para o fator rendimento de produto sólido .....	51
Tabela 4.6- Modelo de desenho fatorial, cenário de 8 coeficientes para o fator rendimento de produto sólido .....	52
Tabela 4.7- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais, fator de estudo: rendimento de produto gasoso .....	53
Tabela 4.8- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + interações para o fator rendimento de produto gasoso .....	54
Tabela 4.9- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + quadráticos para o fator rendimento de produto gasoso .....	55
Tabela 4.10- Modelo de desenho fatorial, cenário de 11 coeficientes para o fator rendimento de produto gasoso .....	56
Tabela 4.11- Modelo de desenho fatorial, cenário de 8 coeficientes para o fator rendimento de produto gasoso.....	57
Tabela 4.12- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais para o fator rendimento de FO .....	59
Tabela 4.13- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + interação para o fator rendimento de FO .....	60
Tabela 4.14- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + quadráticos para o fator rendimento de FO .....	61
Tabela 4.15- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes 11 coeficientes para o fator rendimento de FO.....	62
Tabela 4.16- Modelo de desenho fatorial, cenário de 8 coeficientes para o fator rendimento de FO .....	63
Tabela 4.17- Valores de temperatura, pressão média e de temperatura de aquecimento por minuto registados nos ensaios experimentais .....	64

Tabela C.1- Composição química do bio óleo.....	111
Tabela C.2- Composição química do óleo alimentar usado.....	112
Tabela C.3- Composição química do produto líquido do ensaio 1.....	112
Tabela C.4- Composição química do produto líquido do ensaio 2.....	112
Tabela C.5 -Composição química do produto líquido do ensaio 3.....	113
Tabela C.6- Composição química do produto líquido do ensaio 4.....	113
Tabela C.7- Composição química do produto líquido da fase orgânica do ensaio 5.....	114
Tabela C.8- Composição química do produto líquido da fase aquosa do ensaio 5.....	115
Tabela C.9- Composição química do produto líquido do ensaio 6.....	115
Tabela C.10- Composição química do produto líquido da fase orgânica do ensaio 7.....	116
Tabela C.11- Composição química do produto líquido da fase aquosa do ensaio 7.....	116
Tabela C.12- Composição química do produto líquido do ensaio 8.....	117
Tabela C.13- Composição química do produto líquido do ensaio 9.....	118
Tabela C.14- Composição química do produto líquido do ensaio 10.....	118
Tabela C.15- Composição química do produto líquido do ensaio 11.....	119
Tabela C.16- Composição química do produto líquido da fase orgânica do ensaio 12.....	120
Tabela C.17- Composição química do produto líquido da fase aquosa do ensaio 12.....	121

## Nomenclatura

Lista de siglas, acrónimos, abreviaturas e simbologia apresentadas por ordem alfabética.

### Abreviaturas

PYRAGRAF- *Decentralized pyrolytic conversion of agriculture and forestry wastes towards local circular value chains and sustainability*

HEX- Hexano

### Siglas e acrónimos

APA- Agência Portuguesa do Ambiente

CI- Combustão Interna

CTH – *Catalytic Transfer Hydrogenation*

DOE- *Design of experiments*

EJ – Exajoule

EU- União Europeia

FA- Fase aquosa

FAEE- *Fatty Acid Ethyl Esters*

FAME- *Fatty Acid Methyl Esters*

FCO – *Final Converted Oil*

FID- *Flame Ionization Detector*

FO- fase orgânica

GEE- Gases de efeito de estufa

GTL – *Gas to Liquids*

GW – Gigawatt

HDO- Processo de hidrodessoxigenação

HVO- *Hydrotreated vegetable oil*

J – Joule

LCO – *Light Cycle Oil*

LE- Líquido extraído

LER- Lista Europeia de Resíduos

LNEG- Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MtCO<sub>2</sub>- Megatoneladas de dióxido de carbono

NREL- *National Renewable Energy Laboratory*

OAU- Óleo alimentar usado

PNPB- Plano Nacional para a Promoção de Bio refinarias

RSM – *Response Surface Methodology*

TCD – *Thermal Conductivity Detector*

### Simbologia

A Área

/ Eficiência

p Pressão

T Temperatura

H<sub>2</sub> Hidrogénio

CO<sub>2</sub> Dióxido de Carbono

N<sub>2</sub> Azoto

CO Monóxido de carbono

CoMo catalisador de Cobalto e Molibdénio

O<sub>2</sub> Oxigénio

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> n-Heptano

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> n-Nonano

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> n-Hexano

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> n-Octano

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> n-Pentadecano

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> n-Pentano

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> n-Decano

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> n-Undecano

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> n-Dodecano

C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> n-Heptadecano

C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> n-Tridecano

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> n-Hexadecano

C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> n-Tetradecano

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento

Desde a Revolução Industrial, o desenvolvimento das sociedades modernas tem sido caracterizado por uma dependência crescente de combustíveis fósseis, que continuam a desempenhar um papel dominante no mix energético global. Embora os avanços tecnológicos tenham impulsionado a adoção de fontes renováveis, as fontes tradicionais de energia mantêm-se centrais na matriz energética, desempenhando um papel crucial no suporte às economias globais, mas também contribuindo significativamente para os desafios ambientais atuais.

Conforme ilustrado na Figura 1.1, em 2022, as fontes não renováveis representavam 69,8% do consumo energético global, sendo distribuídas da seguinte forma: 22,7% gás natural, 35,4% carvão, 9,2% energia nuclear, 2,5% óleos e 0,9% outras fontes não renováveis. Em contrapartida, as energias renováveis apresentaram uma participação de 29,3%, refletindo um crescimento progressivo, mas ainda insuficiente face às exigências de sustentabilidade energética.

As crescentes necessidades globais de energia, aliadas ao agravamento dos impactos ambientais provocados pelas emissões de gases com efeito de estufa (GEE), cuja tendência de aumento tem sido observada ao longo dos anos, evidenciam a urgência de adotar medidas mais eficientes e sustentáveis para a produção e consumo de energia.

Neste contexto, a transição gradual das fontes não renováveis e altamente poluentes, como o carvão, o petróleo e o gás natural, para fontes de energia renovável, incluindo hídrica, solar, eólica e biocombustíveis, revela-se essencial para promover um modelo de desenvolvimento mais sustentável e compatível com as metas globais de redução das emissões de GEE. Este processo exige um esforço coordenado e estratégico para assegurar a sustentabilidade ambiental, energética e económica a longo prazo.

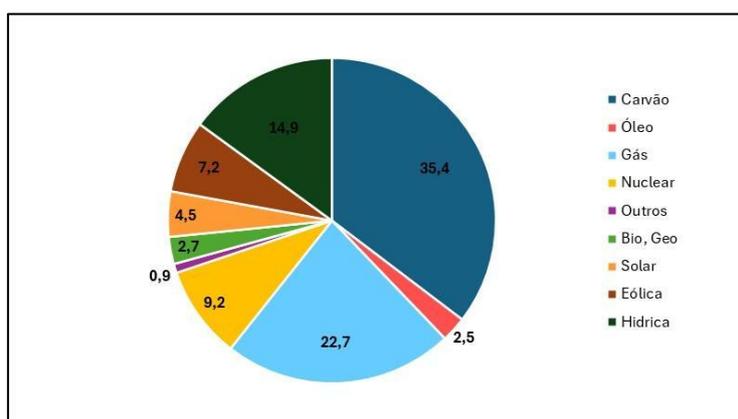


Figura 1.1- Percentagem das fontes de produção de energia no mix energético mundial no ano de 2022 (Adaptado: (Energy Institute,2022)).

A seguir, apresentam-se os principais consumidores das três principais fontes de energia fóssil: petróleo, gás natural e carvão (Energy Institute,2024):

1. Petróleo: A produção global atingiu um recorde de 96 milhões de barris por dia, com os Estados Unidos liderando o seu consumo com um aumento de 8% na produção, alcançando 19,36 mbpd seguidos pela China e a Índia. O consumo de petróleo nos EUA é impulsionado na elevada dependência do transporte rodoviário e aéreo, além da sua infraestrutura energética favorece o uso de combustíveis líquidos. A China lidera a demanda de petróleo na Ásia devido ao seu rápido crescimento económico e aumento crescente de número de veículos.
2. Gás natural: O consumo global de gás natural foi estável representando 23% consumo total de energia primária. O consumo de gás natural é liderado pelos Estados Unidos, contribuindo com 25% de produção global, sendo o seu consumo nos países desenvolvidos, associado ao uso residencial, comercial e industrial na produção de eletricidade.  
A produção de gás natural na Europa caiu 7%, enquanto na Federação Russa houve um declínio de 5%.  
Na Europa e na China, o gás natural tem ganho espaço como uma alternativa menos emissora em comparação ao carvão.
3. Carvão: A produção global alcançou 179 EJ sendo 80% proveniente da Ásia-Pacífico, principalmente da China, Índia, Indonésia e Austrália com o seu consumo global de carvão atingindo o recorde de 164 EJ em 2023, um aumento de 1,6% em relação ao ano anterior  
A China lidera o consumo representando cerca de 56% do total mundial, a Índia vem em segundo lugar, refletindo a sua forte dependência do carvão na produção de eletricidade,  
Nos EUA e na Europa, o consumo de carvão diminui 10 J cada um, refletindo a transição energética para fontes de energia mais limpas.

Em 2023, as energias renováveis representaram 14,6% do consumo total de energia primária no mundo, registando um aumento de 0,4% em relação ao ano anterior. Quando combinadas com a energia nuclear, as fontes de baixa emissão de carbono alcançaram uma participação superior a 18% no consumo global de energia primária, consolidando seu papel como componentes essenciais da transição energética.

No mesmo período, as fontes renováveis responderam por 30% da geração global de eletricidade, um avanço em relação aos 29% registados em 2022. Na América do Sul e Central, as energias renováveis contribuíram significativamente, representando 72% da produção total de eletricidade, com o Brasil destacando-se como o maior produtor da região. A expansão da capacidade de geração por fontes renováveis foi marcante, com a adição de 462 GW de capacidade solar e eólica, um aumento de 67% em comparação ao recorde anterior de 276 GW.

A energia solar desempenhou um papel central nesse crescimento, representando 75% das novas instalações, com a China liderando globalmente ao ser responsável por 25% do incremento total. Na Europa, foram instalados 56 GW de capacidade solar, correspondendo a 16% do crescimento global. A China, no entanto, mantém sua liderança global tanto em capacidade instalada de energia solar quanto eólica, consolidando-se como referência na transição energética.

No segmento de biocombustíveis, os Estados Unidos, o Brasil e a Europa lideram o consumo mundial, com o Brasil destacando-se especialmente pelo uso de etanol produzido a partir da cana-de-açúcar,

evidenciando a relevância das políticas públicas e recursos naturais no sucesso da implementação dessas fontes renováveis, Figura 1.2. (Energy Institute,2024)

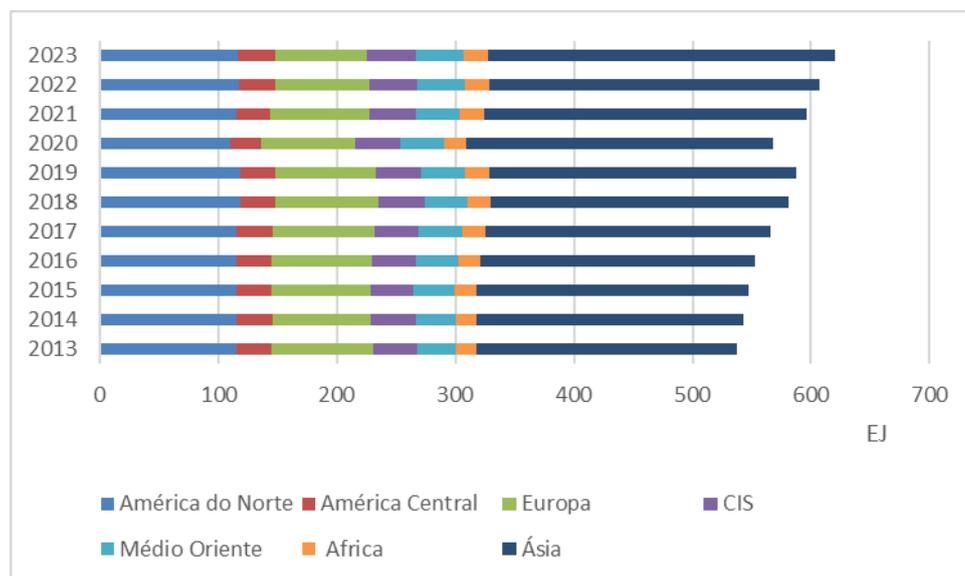


Figura 1.2 Consumo de energia primária por região em Exajoules no período de 2013 a 2023; adaptado (Energy Institute,2024).

### 1.1.1 Diferenças entre países desenvolvidos e em desenvolvimento

O consumo de energia varia significativamente entre países desenvolvidos e em desenvolvimento, refletindo desigualdades económicas, sociais e estruturais.

Nos países desenvolvidos, como os Estados Unidos, os membros da União Europeia e o Japão, o consumo per capita é notavelmente alto, atingindo uma média de cerca de 180 GJ por pessoa. Esse padrão elevado está associado a economias avançadas, infraestrutura moderna e uma forte dependência de tecnologias intensivas em energia para transporte, produção industrial e uso residencial. Além disso, essas nações têm maior acesso a fontes de energia limpa, como renováveis e nuclear, o que contribui para um consumo com menor intensidade de carbono. (Energy Institute,2024)

Por outro lado, nos países em desenvolvimento, como as nações da África, Ásia e América Latina, o consumo per capita de energia é significativamente menor, em torno de 30 GJ por pessoa. Isso se deve a desafios como acesso limitado à eletricidade, dependência de biomassa tradicional (como lenha e carvão vegetal) e infraestrutura insuficiente para atender a demandas energéticas mais elevadas. Atualmente, cerca de 750 milhões de pessoas ainda não possuem acesso à eletricidade, e 2,6 bilhões dependem de fontes poluentes para cozinhar e aquecer. (Energy Institute,2024)

Apesar do consumo mais baixo, a demanda por energia nos países em desenvolvimento cresce a um ritmo mais rápido, impulsionada pelo aumento populacional e pelo crescimento económico. Economias como a China e a Índia desempenham um papel central nesse aumento, ao expandirem sua infraestrutura energética e melhorarem o acesso à energia para suas populações. (Energy Institute,2024)

Nos países desenvolvidos, o alto consumo energético reflete-se também nas emissões de CO<sub>2</sub>, estes possuindo maior acesso a tecnologias e fontes de energia com menor intensidade de carbono. Na Figura

1.3 é visível a estabilização ou redução das emissões nas regiões da América do Norte e da Europa. Ambas as regiões apresentam uma curva de emissões relativamente plana, indicando que, apesar do consumo elevado de energia, as estratégias de mitigação estão a produzir resultados. Vale destacar que, mesmo com essas tendências positivas, os países desenvolvidos ainda contribuem significativamente para o total global de emissões, devido à infraestrutura energética histórica baseada em combustíveis fósseis.

Nos países em desenvolvimento, as emissões de CO<sub>2</sub> apresentam uma tendência de crescimento mais acentuada, impulsionada pelo aumento populacional, pela urbanização e pelo crescimento económico. Apesar do consumo energético per capita ser significativamente mais baixo, a expansão da infraestrutura energética e o maior acesso à eletricidade têm levado a um aumento da demanda energética, muitas vezes satisfeita por fontes intensivas em carbono.

A discrepância nas emissões reflete as desigualdades no consumo energético global e o desafio de equilibrar o desenvolvimento económico com a transição para uma matriz energética mais limpa.

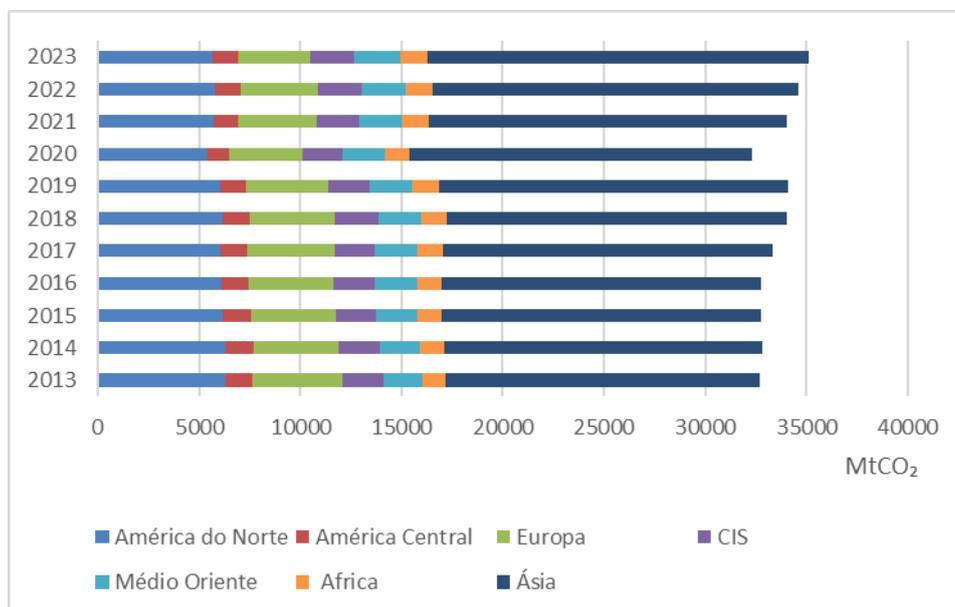


Figura 1.3 Emissões de carbono provenientes da produção de energia (MtCO<sub>2</sub>) no período de 2013 a 2023; adaptado (Energy Institute,2024).

Em Portugal, a percentagem de fontes de energia renováveis tem registado um aumento significativo ao longo dos anos. A Figura 1.1.1.2 apresenta a evolução destas percentagens entre 2000 e 2022, com base em dados recolhidos. Durante este período de 22 anos, a proporção de energia renovável no mix energético nacional cresceu de 30% para 60%, refletindo os esforços conjuntos a nível nacional e internacional para promover a transição energética.

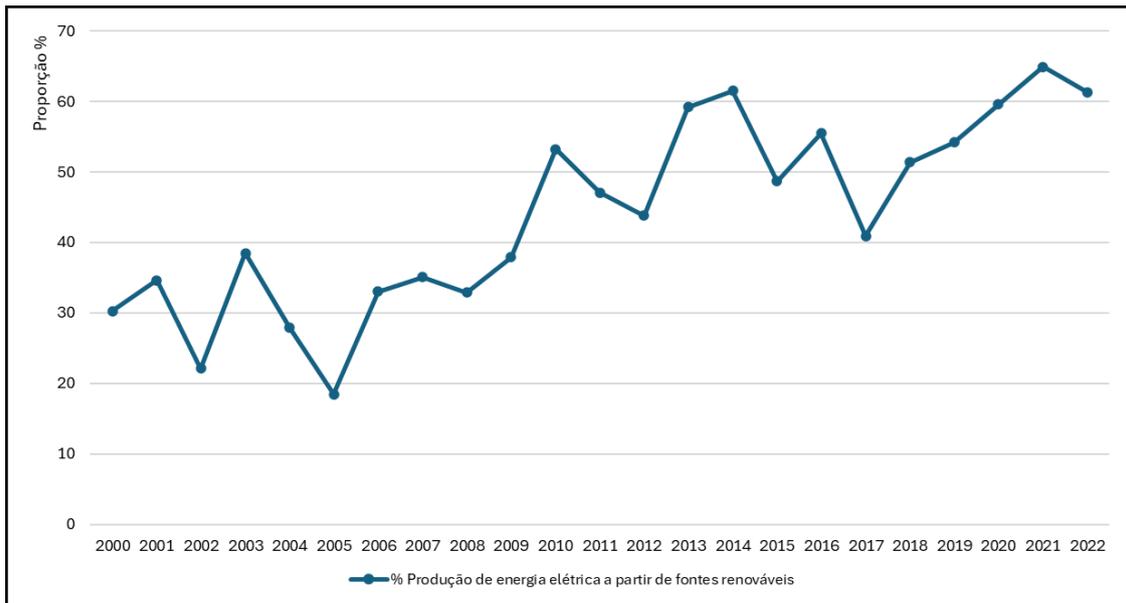


Figura 1.4- Percentagem de energia renovável no mix energético de Portugal (2000-2022); (Adaptado: Por Data,2024).

Os 17 objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), Figura 1.5, estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), desenvolvidos a partir dos objetivos de Desenvolvimento do Milénio (ODM) que estiveram em vigor entre os anos de 2000 e 2015, com o propósito de apelar ao mundo uma parceria global entre países na luta contra a pobreza, agravamento dos efeitos dos impactes climáticos, na mitigação do aumento da temperatura média global causada pela crescentes emissões de GEE que por consequência leva ao desequilíbrio de inúmeros ecossistemas levando a extinção de espécies numa escala alarmante. (Nações Unidas,2022)

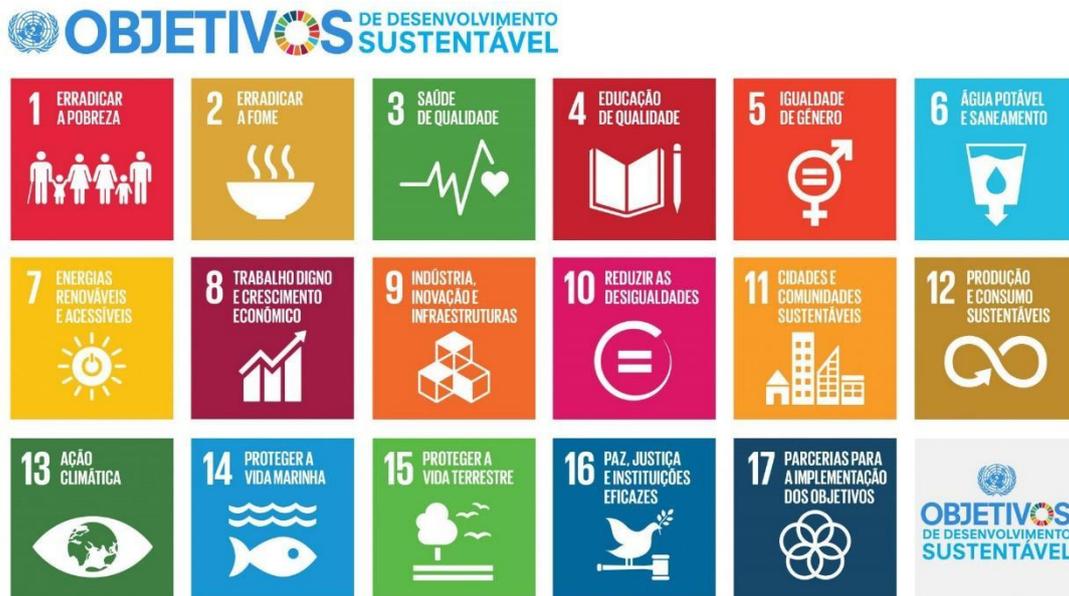


Figura 1.5- <https://www.un.org/sustainabledevelopment/news/communications-material/>.

## 1.2 Biocombustíveis

De acordo com a definição da legislação da União Europeia, o biocombustível é um combustível líquido ou gasoso produzido a partir de biomassa proveniente de produtos/resíduos agrícolas, silvícolas, piscícolas destinados ou não para consumo, resíduos urbanos ou industriais biodegradáveis. (DGEG)

A iniciativa de incluir os biocombustíveis ou outros combustíveis renováveis nos transportes rodoviários dos diferentes membros da UE, começou com a criação da diretiva 2003/30/CE que promovia uma substituição de 2%, em teor energético, de todo o gasóleo e gasolina utilizados nos transportes por biocombustíveis, até 31 de dezembro de 2005, e de 5,75% até 31 de dezembro de 2010. As consequentes diretivas, 2009/28/CE e (UE) 2015/1513, basearam-se no quadro estabelecido pela diretiva 2003/30/CE, de modo a avançar a transição para um sistema de transportes mais sustentável. A diretiva 2009/28/CE teve como objetivo aumentar a meta de percentagem de substituição de biocombustíveis para 10%, enquanto a diretiva (UE) 2015/1513, ainda em vigor, estabeleceu uma limitação de 7% para os biocombustíveis provenientes de fontes incluídas na cadeia alimentar humana, com o objetivo de incentivar o desenvolvimento de biocombustíveis avançados provenientes de matéria-prima que não compete com os produtos alimentares (DGEG).

A Figura 1.6 representa em percentagem os diferentes tipos de matéria-prima usadas em Portugal em 2018 para a produção de FAME e HVO retirando que a matéria-prima mais utilizada para a sua produção são os óleos alimentares usados com 60,4%. (LNEG,2018)

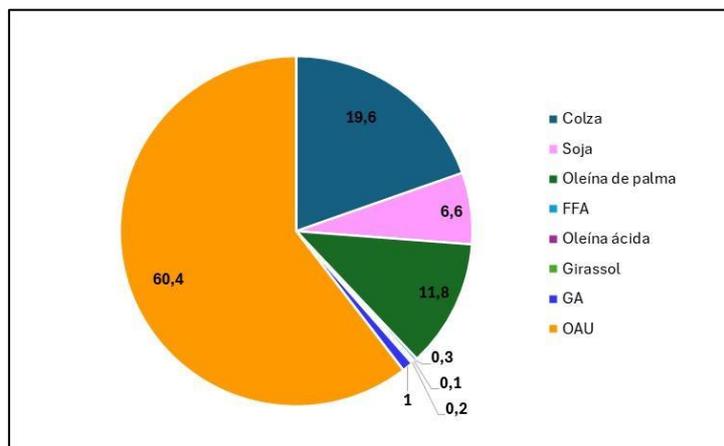


Figura 1.6- Diferentes tipos de matéria-prima usados na produção de FAME e HVO; (Adaptado: LNEG,2018).

O aproveitamento dos óleos alimentares usados (OAU) em Portugal permanece altamente insuficiente, com grande parte desse resíduo sendo descartada de forma inadequada. De acordo com dados da empresa Prio, apenas cerca de 10% dos óleos alimentares usados são devidamente recolhidos e encaminhados para reciclagem ou valorização. (Welectric.2020)

Este cenário reflete um problema significativo, considerando que, em 2020, foram comercializados aproximadamente 110 milhões de litros de óleo alimentar no país. Estima-se que 90% deste volume, ou seja, a grande maioria, foram descartados em sistemas de esgoto ou canalizações domésticas. Este descarte não apenas representa um desperdício de um recurso com elevado potencial para a produção de biocombustíveis, como também gera impactos ambientais significativos, incluindo a poluição hídrica e o aumento dos custos de tratamento de águas residuais. (Welectric.2020)

A reciclagem de OAU permite a produção de biocombustíveis, como o biodiesel, HVO contribuindo para a redução das emissões de GEE e promovendo uma economia circular. (Welectric.2020)

### 1.2.1 Resíduos florestais em contexto nacional

O Plano Nacional para a Promoção de Bio refinarias (PNPB) destaca um elevado potencial da biomassa florestal residual em Portugal, apresentando estimativas detalhadas sobre a sua disponibilidade por região e por espécie florestal. Entre as principais fontes encontram-se os resíduos do pinheiro-bravo e do eucalipto, devido à sua ampla presença no território. Na região Norte, estima-se a produção de cerca de 168,547 toneladas/ano de resíduos de pinheiro-bravo e 82,401 toneladas/ano de resíduos de eucalipto. Na região Centro, os números são ainda mais significativos, com cerca de 331,474 toneladas/ano e 216,733 toneladas/ano, respetivamente. Regiões como o Algarve e o Alentejo também contribuem, especialmente com resíduos de espécies como o sobreiro e da azinheira, embora em menores quantidades.

Para além dos resíduos associados diretamente às espécies florestais, o plano realça o papel potencial dos matos e do subcoberto vegetal. Apesar de apresentarem desafios logísticos relacionados com os custos de recolha e transporte, estes podem ser valorizados em contextos específicos. Contudo, é crucial avaliar o impacto ecológico da sua utilização, uma vez que, além de contribuir para a regeneração da floresta, também podem desempenhar um papel na propagação de incêndios.

A biomassa florestal é identificada como recurso estratégico para as novas cadeias de valor promovidas pelo PNPB, sendo destinada tanto à produção de bioenergia, como eletricidade e calor, como à produção de biocombustíveis avançados. O plano enfatiza a necessidade de uma gestão sustentável desses resíduos, priorizando aplicações de maior valor acrescentado e respeitando os princípios da economia circular. Esta abordagem permite maximizar os benefícios económicos e ambientais associados à utilização da biomassa sendo fundamental para maximizar o aproveitamento dos recursos florestais e contribuir para a transição energética e a redução das emissões de gases com efeito de estufa. (Presidência do Conselho de Ministros)

### 1.2.2 Diferentes tipos de biocombustíveis

De forma geral, os biocombustíveis podem ser classificados em duas categorias: primários e secundários. Os biocombustíveis primários são aqueles que não passam por nenhum tipo de processamento, sendo utilizados diretamente para aquecimento, geração de eletricidade e preparo de alimentos. Exemplos comuns incluem a lenha e os pellets de madeira.

Já os biocombustíveis secundários exigem o uso de tecnologias específicas para a conversão da matéria-prima em um produto final utilizável. Esses, por sua vez, são organizados em diferentes gerações, dependendo das características das matérias-primas e dos processos empregados para sua produção. Essa classificação reflete a diversidade e a complexidade dos biocombustíveis no contexto da transição energética e do uso sustentável de recursos.

- **Combustíveis secundários de 1ª geração:** Geralmente utilizam como matéria-prima, produtos provenientes de culturas alimentares (açúcar, amido, óleo) como óleo de palma, colza, soja, beterraba e cereais (milho, trigo). Alguns exemplos de combustíveis que fazem parte da 1ª geração são o biodiesel e o bioetanol.

- **Biodiesel:** É um combustível que contém ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade semelhante ao *diesel* usado convencionalmente. Este género de

combustível é denominado por FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*) se for usado álcool metílico na sua produção, ou FAEE (*Fatty Acid Ethyl Esters*) caso tenha sido utilizado álcool etílico, sendo o método mais comum de produção de biodiesel o processo de transesterificação.

- **Bioetanol:** É o álcool (etanol) produzido a partir de biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos, que pode ser utilizado como combustível, sendo este obtido pelo processo de hidrólise enzimática/fermentação. A qualidade do produto obtido assemelha-se à gasolina.

- **Combustíveis secundários de 2ª geração:** Segundo a definição da Comissão Europeia, são combustíveis em que a matéria-prima provém de produtos que não competem diretamente com as culturas destinadas para alimentação humana e animal, ou de resíduos, por exemplo, resíduos orgânicos tanto vegetais como animais da produção agrícola e florestal, óleos biológicos alimentares usados, culturas que não são destinadas para consumo (óleo de pinheiro manso, óleo de girassol, etc.). Os processos mais utilizados são a pirólise reativa e a hidrogenação, produzindo óleos hidrotratados com hidrogénio (HVO).

- **HVO:** Os hidrocarbonetos vegetais hidrogenados (HVO) emitem menores quantidades de NO<sub>x</sub>, geram menos depósitos e apresentam maior estabilidade durante o armazenamento em comparação com os biocombustíveis de primeira geração (Aatola, 2008). Têm a característica da sua composição química se assemelhar à dos combustíveis derivados do petróleo, permitindo a sua incorporação nos motores convencionais, sem que estes tenham de sofrer qualquer tipo de modificação.

As características do produto obtido dependem das condições do processo, sendo por isso possível produzir combustível que seja semelhante à gasolina, gasóleo ou *jet fuel* (Barradas, 2013).

Ainda existem os de 3ª geração e 4ª geração onde a matéria-prima utilizada são algas e culturas modificadas, respetivamente.

### 1.2.3 Óleos Vegetais Hidrotratados (HVO)

O HVO, ou óleo vegetal hidrotratado, é um biocombustível avançado produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e resíduos, utilizando o processo de hidrotratamento. Este método remove o oxigénio das moléculas de triglicéridos e converte-os em hidrocarbonetos parafínicos saturados, semelhantes aos encontrados nos combustíveis fósseis. Com isso, o HVO apresenta características ideais para combustão limpa e completa, sem compostos aromáticos ou outras impurezas prejudiciais.

As propriedades a frio do HVO podem ser ajustadas através de processos de isomerização e/ou otimização do craqueamento. Isto permite produzir combustíveis de graus severos para o inverno com o objetivo de otimizar a resistência do combustível à cristalização de parafinas e outros compostos que podem obstruir filtros e sistemas de combustível em condições de temperaturas extremamente baixas. Estes combustíveis possuem um ponto de nuvem (*cloud point*) e um ponto de entupimento do filtro a frio (CFPP, *Clod Filter Plugging Point*), o CFPP é uma medida crucial, pois determina a temperatura mínima na qual o combustível pode fluir adequadamente.

Como combustíveis renováveis, os HVO (óleos vegetais hidrotratados) devem cumprir uma série de especificações técnicas e normas internacionais que assegurem a sua comercialização e utilização eficiente em veículos e outros sistemas de transporte. Estas características são regulamentadas por normas como a EN 590 e a CWA 15940, que definem os requisitos de qualidade e compatibilidade para diferentes tipos de diesel.

A norma EN 590 regula o diesel padrão, abrangendo tanto combustíveis fósseis como misturas com biodiesel, permitindo a incorporação de até 7% de FAME ao diesel convencional. Por outro lado, a CWA 15940 é específica para combustíveis parafínicos, como o HVO e o GTL (*Gas-To-Liquids*), estabelecendo parâmetros adaptados às propriedades únicas destes combustíveis.

Entre as especificações técnicas mais relevantes encontram-se o número de cetano, que determina a qualidade de ignição do combustível. No caso do HVO, este valor é significativamente elevado, superior ao do diesel fóssil, promovendo uma combustão mais eficiente e limpa. A limitação do teor de enxofre e de compostos aromáticos também é um requisito essencial, contribuindo para a redução das emissões de poluentes, como partículas e óxidos de enxofre, garantindo assim menores impactos ambientais.

Outra característica importante é a densidade, que deve estar dentro de uma faixa específica para assegurar o desempenho correto do motor, sendo a densidade do HVO ligeiramente inferior à do diesel convencional. Além disso, a propriedade de ajuste do ponto de nuvem (*Cloud Point*) permite que o HVO seja adaptado para condições climáticas extremas, com valores ajustáveis até -40°C, assegurando a fluidez e a operabilidade em ambientes de temperaturas severamente baixas.

A inclusão de FAME no diesel convencional é permitida até um máximo de 7% em volume pela norma EN 590, promovendo o uso de combustíveis renováveis. Contudo, esta limitação não se aplica aos combustíveis parafínicos regulamentados pela CWA 15940, como o HVO, que pode ser misturado ao diesel fóssil em qualquer proporção sem restrições. (Neste Oil,2012)

Tabela 1.1- Comparação do HVO (NExBTL) com as Normas TS 15940 e EN 590; adaptado (Neste oil,2012).

Propriedade	HVO (NExBTL)	TS 15940	EN 590
Número de cetano	>70	≥70	≥ 51
Densidade a +15°C kg/m <sup>3</sup>	[770,790]	[765,800]	[820,845]
Compostos aromáticos % (m/m)	< 1,0	< 1,0	-
Poliaromáticos % (m/m)	< 0,1	-	-
Enxofre (mg/kg)	< 5,0	≤ 5,0	≤ 10,0
Percentagem de FAME % (v/v)	0	≤ 7,0	≤ 7,0
Ponto de fulgor (°C)	> 61	> 55	> 55
Cloud Point e CFPP (°C)	[-5,-34]	abaixo de -34	abaixo de -34
Distilação 95% (v/v)	< 320	≤ 360	≤ 360
Ponto de ebulição final	< 330	-	-
iscosidade a +40°C (mm <sup>2</sup> /s)	[2,4]	[2,4,5]	[2,4,5]
Água (mg/Kg)	< 200	< 200	< 200

### 1.3 Objetivos e Perguntas de Investigação

O objetivo deste tema de dissertação é a avaliação do potencial da produção de biocombustíveis avançados utilizando como matéria-prima resíduos florestais provenientes do projeto PYRAGRAF, como também óleo alimentar usado empregando o processo de hidrotratamento.

O plano de trabalhos estruturado para se atingir esse objetivo consiste em realizar ensaios experimentais com o objetivo de compreender o impacto das condições operacionais (parâmetros) na obtenção de rendimento e qualidade dos produtos finais.

Neste contexto, três parâmetros fundamentais serão analisados.

O primeiro parâmetro é a temperatura de reação, que é uma variável crítica que influencia diretamente as reações químicas envolvidas na produção de biocombustíveis avançados. Através de ensaios experimentais, será investigado como a diferença de temperatura de reação interfere na quantidade e qualidade dos biocombustíveis produzidos.

Por outro lado, a eficácia do processo de hidrotratamento está intimamente ligada à pressão de hidrogénio, parâmetro que desempenha um papel na remoção eficiente de oxigénio dos compostos orgânicos. A dissertação vai procurar compreender como a variação da pressão de hidrogénio afeta a eficiência global do processo e a composição dos produtos finais.

Por fim, será investigada a influência da mistura das duas matérias-primas na proporção de 50:50, com o objetivo de avaliar se a combinação proporciona vantagens em relação à melhoria do produto final. Essa análise busca determinar se a interação entre as matérias-primas resulta em um desempenho superior em comparação com o uso isolado de bio óleo, considerando tanto a qualidade quanto o rendimento do produto final.

Os ensaios experimentais e a análise dos resultados obtidos destes três parâmetros, irão contribuir significativamente para o entendimento do potencial da produção de biocombustíveis avançados e procurar responder às seguintes perguntas de investigação que surgiram no decorrer do desenvolvimento deste tema sendo estas, a melhoria da eficiência do processo na obtenção dos produtos e da qualidade do produto como combustível fóssil limpo, como também o desenvolvimento de processos eficientes e sustentáveis, impulsionando assim a transição para fontes de energia mais limpas e renováveis.

## 1.4 Projeto PYRAGRAF

O Projeto PYRAGRAF é um projeto financiado pela Horizonte Europa que teve início no ano de 2023 (PYRAGRAF, 2023), e tem como principais objetivos:

- Selecionar resíduos e desperdícios da produção agrícola e florestal como matérias-primas para o projeto e identificar cadeias de abastecimento locais
- Determinar os parâmetros de processo ótimos para a pirólise de matérias-primas residuais.
- Construir e demonstrar o funcionamento de uma unidade de pirólise integrada, móvel e assistida por energia solar
- Demonstrar o potencial do *biochar* e do vinagre de madeira para aplicações agrícolas e florestais
- Demonstrar o potencial do pirogás e do bio-óleo (onde está inserido este tema de dissertação) como produtos de valor acrescentado em aplicações energéticas.
- Validar o aumento da sustentabilidade da abordagem da PYRAGRAF nos domínios económico, ambiental e social
- Criar planos de negócios para a abordagem da PYRAGRAF e identificar potenciais oportunidades de mercado

Para demonstrar a eficácia do projeto foram escolhidas 3 regiões piloto, Portugal, Alemanha e Turquia devido ao aumento previsto de degradação do solo e de água nos sistemas agrícolas causado pela agravação dos impactos ambientais nestes três países, sendo assim é necessário explorar e alcançar soluções de mitigação destes impactos. (PYRAGRAF,2023)

Os objetivos deste trabalho de dissertação vão a encontro do desenvolvimento dos seguintes ODS:

**Objetivo 7 - Energias renováveis e acessíveis:** Ao estar integrado num programa de cooperação internacional na área das energias renováveis, com objetivo de melhorar o rendimento de obtenção de produtos do processo estudado de hidrogenação, utilizando como matéria prima resíduos das 1ª fases do projeto PYRAGRAF para a obtenção de um produto com características químicas semelhantes aos combustíveis fósseis existentes (gasolina, diesel, *jetfuel*) , possibilitando a sua miscibilidade entre eles resultando num produto final mais sustentável e com menor impacto ambiental. É possível o seu uso em motores já existentes no mercado, (Aatola,2008). Impulsionando o desenvolvimento de tecnologias de combustíveis mais limpos e eficientes, demonstrando que é possível conciliar o uso de infraestruturas existentes com soluções sustentáveis para o setor energético. Assim, contribui para o avanço na transição energética global, promovendo o equilíbrio entre inovação tecnológica, sustentabilidade ambiental e viabilidade económica, alinhando-se com as metas do ODS 7 e reforçando o compromisso com a promoção de energias renováveis acessíveis e integradas às necessidades atuais da sociedade.

**Objetivo 12 - Produção e consumo sustentáveis:** tem como objetivo a promoção de padrões de produção e consumo sustentáveis, por meio da redução e valorização dos resíduos provenientes da produção florestal. Através do processo de hidrotreatamento, esses resíduos são transformados em combustíveis de elevado valor energético, contribuindo para a diminuição da acumulação de resíduos florestais e para a sua utilização de forma mais eficiente.

Além de reduzir o desperdício, esta abordagem promove o conceito de economia circular, ao integrar resíduos florestais em novas cadeias produtivas e aumentar o valor agregado dos produtos derivados da floresta. Essa valorização contribui para o desenvolvimento de um modelo económico mais sustentável, alinhado com os princípios da economia verde, promovendo uma gestão responsável dos recursos naturais e uma utilização mais racional da biomassa.

Este processo não só reforça a sustentabilidade na utilização dos recursos florestais, como também apoia a transição para um modelo de desenvolvimento mais equilibrado, que harmoniza crescimento económico, redução de impactos ambientais e promoção de práticas de consumo responsável.

**Objetivo 15- Proteção, restauração e uso sustentável dos ecossistemas terrestres,** com um foco específico na gestão sustentável das florestas. Este alinhamento é particularmente evidente nas ações que visam valorizar os resíduos florestais como parte de uma abordagem integrada de bio economia.

A valorização dos resíduos florestais por meio do processo de hidrotreatamento contribui para a redução dos impactos negativos associados ao descarte inadequado desses resíduos. Em vez de serem queimados ou descartados de forma ineficiente, os resíduos passam a ser utilizados como matéria-prima para a produção de combustíveis renováveis. Esta abordagem não só reduz a quantidade de resíduos acumulados, como também contribui para a redução do risco de incêndios florestais, que são frequentemente exacerbados pela presença de biomassa residual nas florestas.

Além disso, o ciclo de carbono associado ao uso desses combustíveis renováveis promove uma neutralidade de emissões. Durante a fase de cultivo da matéria-prima, como no caso de árvores utilizadas para replantio e colheita sustentável, ocorre a fixação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) da atmosfera. Este carbono armazenado é liberado novamente durante a combustão do combustível produzido, criando um ciclo fechado que evita o aumento líquido de gases com efeito de estufa (GEE) na atmosfera.

Ao contribuir para a redução da concentração de GEE, o projeto ajuda a mitigar os impactos das mudanças climáticas e promove práticas de gestão florestal que reforçam a sustentabilidade dos ecossistemas. Essa abordagem é essencial para preservar a biodiversidade, restaurar áreas degradadas e garantir a resiliência das florestas frente às alterações climáticas. (Tribunal de contas,2016)

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Reação de Hidrogenação

A crescente necessidade de desenvolver tecnologias capazes de converter bio óleos em *diesel* ou em misturas de *diesel* de alta qualidade é um desafio significativo na transição para alternativas energéticas mais limpas. Estes combustíveis, compatíveis com motores de combustão interna (CI), apresentam vantagens por serem isentos de compostos aromáticos e enxofre, além de possuírem um elevado número de n-alcenos, contribuindo para a redução do impacto ambiental em relação aos combustíveis fósseis convencionais. (Pelemo et al,2020).

De acordo com a literatura o processo de hidrogenação consiste na adição de hidrogénio a compostos insaturados, como os óleos vegetais, saturando as ligações duplas e triplas presentes nos ácidos gordos. Este processo ocorre em condições controladas, envolvendo uma mistura de óleo líquido, gás hidrogénio e um catalisador sólido, sob temperaturas e pressões específicas.

O objetivo principal desta reação é de melhorar as propriedades físico-químicas dos óleos, tornando-os mais estáveis à oxidação e ajudando na textura do produto final, como margarinas ou outras gorduras utilizadas na indústria alimentar. Adicionalmente, a hidrogenação pode ser usada para obter combustíveis renováveis, como na produção de biocombustível composto por hidrocarbonetos saturados semelhantes à gasolina, *diesel*, a partir de bio óleos (Allen R.R,1981). Este processo ocorre quando a matéria-prima se encontra inserida num reator contínuo ou descontínuo a temperaturas elevadas entre os 300 e 400°C, e sob pressões de hidrogénio que variam entre 5 a 80 MPa (Pelemo et al, 2020; B Donnis et al,2009).

Nos reatores de fluxo contínuo os reagentes são introduzidos continuamente na entrada do reator e atravessam o leito catalítico. Após a reação a mistura de reagentes, os reagentes que não reagiram os seus produtos são descarregados pela saída do reator. A principal característica destes reatores inclui a realização da reação em fase gasosa, onde a composição do gás na saída permanece constante ao longo do tempo os tempos de residência são menores em comparação com os reatores descontínuos, o que diminui a probabilidade de ocorrência de reações indesejadas, prevenindo a degradação do catalisador. Já num reator descontínuo, é um tipo de reator transiente, frequentemente representado por uma autoclave carregada com uma mistura reacional e catalisador, caracterizando pela execução da reação em fase líquida, exigindo o controlo da temperatura e agitação ao longo da realização do ensaio. Durante a reação as concentrações dos reagentes e produtos variam com o tempo, o que implica que, quanto maior for o tempo de reação, maior será o rendimento do produto. No entanto reações prolongadas podem resultar na desativação do catalisador. (Bukhtiyarova et al,2023).

Quanto à inserção do H<sub>2</sub> no processo, esta pode ser feita de duas maneiras, por hidrogenação direta, quando o hidrogénio em fase gasosa é injetado no reator a altas temperaturas ou, por transferência catalítica (CTH), onde o hidrogénio é inserido na reação através de um doador de hidrogénio, sendo os mais utilizados, o ácido fórmico, o formiato de amónio, o ácido fosfínico, o ciclo-hexeno, o ciclo-hexadieno e o hipofosfito de sódio (Adu-Mensah et al,2019).

## 2.1.1 Reações químicas do processo

Os hidrocarbonetos são os principais componentes de interesse no bio óleo, uma vez que contribuem para o valor energético e comercial deste como biocombustível. Durante o processo de hidrogenação, ocorrem dois tipos principais de reações químicas.



A primeira reação corresponde à saturação de compostos insaturados equação (2.1), na qual as ligações duplas e triplas carbono-carbono (C=C) e carbono-oxigênio (C=O) são convertidas em ligações simples C-C e C-O, respetivamente. Este processo ocorre pela fixação de H<sub>2</sub> em presença de um catalisador, o que reduz significativamente a percentagem de compostos insaturados.

A segunda reação é o craqueamento, equação (2.2), assistido por hidrogénio (hidrocraqueamento) este processo é caracterizado pela quebra das ligações C-C em moléculas orgânicas complexas, quebrando macromoléculas orgânicas complexas em moléculas de cadeia mais curta. Este mecanismo ocorre predominantemente a temperaturas elevadas que não só aumenta a taxa de craqueamento como também melhoram a eficiência da hidrogenação, facilitando a conversão do bio óleo em frações de hidrocarbonetos mais leves quimicamente semelhantes aos combustíveis fósseis. (Hao et al,2021)



Adicionalmente, durante este processo, as reações de craqueamento promovem a separação dos triglicéridos, reduzindo a dimensão destas moléculas em diglicéridos, monoglicéridos e ácidos gordos livres. Esta transformação é acompanhada pela libertação da molécula de glicerol, que, através de reações secundárias, é convertida em propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), um gás com valor comercial. Este comportamento reflete a sinergia entre o aumento da temperatura e a disponibilidade de H<sub>2</sub>, juntos otimizam tanto o processo de desoxigenação como a produção de compostos hidrocarbonetos. (Pinto et al,2012)

A composição de oxigénio nos compostos orgânicos tem o papel de estimar as características de combustível que é produzido, óleos vegetais que contém mais que 50% de compostos oxigenados na sua composição química, possuem um poder calorífico baixo, menor estabilidade térmica, não permitindo a miscibilidade com combustíveis fósseis e promovem reações de polimerização. (Heriyanto et al,2017). Assim, o objetivo principal do hidrotreatamento é remover o oxigénio, reduzindo a quantidade de compostos oxigenados presentes, de forma a melhorar as propriedades do combustível e torná-lo miscível com combustíveis fósseis.

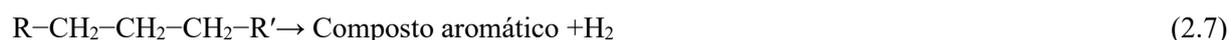
A remoção de oxigénio é feita em 3 reações, sendo estas a descarboxilação, equação (2.3), a descarbonização, equação (2.5), e a hidredesoxigenação, equação (2.4), o processo de hidredesoxigenação é o processo responsável por eliminar o oxigénio por hidrogenólise, ao quebrar as ligações carbono-oxigénio usando a quantidade de H<sub>2</sub> disponível na reação, a descarboxilação remove o oxigénio como dióxido de carbono e a descarbonização por monóxido de carbono originado ácidos carboxílicos ou aldeídos.



Os ácidos carboxílicos reagem com hidrogénio, originando n-alcenos, CO e H<sub>2</sub>O. No âmbito da hidrogenação de óleos vegetais, compostos por ácidos gordos de cadeia par, como n-C<sub>16</sub> e n-C<sub>18</sub>, os hidrocarbonetos formados nas reações de descarboxilação e descarbonização apresentam cadeias de carbono ímpares, como n-C<sub>15</sub> e n-C<sub>17</sub>. A libertação de carbono, na forma de CO<sub>2</sub> e CO, nas reações de descarboxilação e descarbonização, respetivamente, implica uma redução no rendimento de hidrocarbonetos. (Barradas,2013)

No processo de hidrotreatamento de biomassa ou óleos vegetais, a aromatização pode ocorrer como uma reação secundária, especialmente em condições de alta temperatura elevada e com matéria-prima rica em compostos insaturados. A reação de aromatização é um processo químico essencial em diversas aplicações, especialmente na melhoria de combustíveis e na produção de compostos aromáticos para uso industrial. Este processo ocorre através da ciclização, equação (2.6), onde as moléculas lineares ou insaturadas como olefinas e n-alcenos de cadeia longa formam estruturas cíclicas, existindo rearranjo molecular, que é facilitado por catalisadores com alta acidez como o H-ZSM-5 (Cheng et al,2017).

Após a formação do anel cíclico a reação de desidrogenação, equação (2.7), remove os átomos de hidrogénio restantes, criando ligações duplas conjugadas de compostos alifáticos ou insaturados, convertendo-os em hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno. Estes são compostos valiosos devido à sua alta densidade energética e ampla aplicabilidade na indústria química e petroquímica. (Murti et al,2020; Pinto et al,2012)



Os principais compostos oxigenados encontrados no bio óleo são maioritariamente fenóis, ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, cetonas, etc.

## 2.1.2 Efeito da variação dos parâmetros reacionais

A variação dos parâmetros reacionais (escolha da matéria-prima, temperatura de reação, pressão inicial de hidrogénio, tipo do catalisador, tempo de reação, configuração do reator) vão influenciar o rendimento do produto pretendido. (Attia et al,2020)

A reação de hidrogenação, dependendo das condições reacionais e dos catalisadores utilizados, pode produzir uma ampla gama de hidrocarbonetos com diferentes propriedades químicas e físicas, sendo os produtos mais comuns os n-alcenos (parafinas), estes são formados a partir da saturação das ligações duplas presentes nos ácidos gordos, sendo adequados para a produção de combustíveis líquidos como o diesel renovável, devido ao seu alto valor de cetano, estabilidade térmica e compatibilidade com motores a diesel.

Além disso, dependendo do tipo de catalisador, como o Ru/AL13-Mont ou Pd/C a reação pode produzir iso-alcenos, resultantes das reações de isomerização dos n-alcenos. Estes iso-alcenos melhoram as propriedades de fluxo a frio do combustível, reduzindo o ponto de fluidez e aumentando a sua estabilidade. Em altas temperaturas, ou em presença de catalisadores com elevada acidez, como H-Y Zeolite ou ZSM-5, podem ocorrer reações secundárias, resultando na formação de hidrocarbonetos aromáticos e n-alcenos leves (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) característicos da fração de gasolina (Liu et al,2011)

Outros subprodutos incluem CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O, formados durante as etapas de descarboxilação, descarbonilação e hidrodessoxigenação respetivamente. E em alguns casos podem formar-se resíduos sólidos (coque) devido à polimerização ou degradação térmica dos compostos oxigenados. (Cheng et al,2017).

O aumento da temperatura de reação, promove uma maior eficácia de remoção da concentração de O<sub>2</sub>, e conseqüente aumento do poder calorífico do biocombustível, como também afeta a composição química do biocombustível formado, no entanto altas temperaturas e altas pressões de hidrogénio levam a um maior consumo de hidrogénio e de rendimento de componentes gasosos do que de óleo, ou seja, de fase líquida. (Pinto et al,2013),

Barradas, 2013 estudou a influência do fator de temperatura na produção de biocombustíveis utilizando a reação de hidrogenação na produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de óleo alimentar usado (OAU). As condições experimentais incluíram uma pressão inicial de H<sub>2</sub> de 1,10 MPa, temperaturas de reação 370°C, 400°C, 430°C e um tempo de reação de 60 minutos sendo o seu objetivo avaliar a sua influência no rendimento tanto da fase líquida como de fase gasosa como também o rendimento de n-alcenos característicos das faixas da gasolina e do diesel. Revelou-se que a temperatura de reação tem um impacto significativo, observou-se que o conteúdo de n-alcenos entre o n-C<sub>5</sub> e o n-C<sub>11</sub> foi superior ao de n-C<sub>15</sub> a n-C<sub>18</sub> para todos os ensaios de influência de temperatura, devido à possibilidade da promoção das reações de descarboxilação e de descarbonização.

Em termos de rendimento líquido e gasoso, o comportamento variou com a temperatura. A 370°C, o rendimento da fase líquida foi o mais alto, com 77,6% (m/m), enquanto a produção de gases apresentou o valor mais baixo respetivamente 20,2% (v/v). Com o aumento da temperatura para 430°C, o rendimento da fase líquida caiu para cerca de 71,1% (m/m), enquanto a fase gasosa aumentou para 24,7% (m/m).

A composição do produto gasoso revelou-se influenciada pela temperatura de reação. A 370°C, os principais constituintes eram o CO<sub>2</sub> e o CO, resultantes da remoção de oxigénio presente nas moléculas iniciais. Por outro lado, a 430°C, as reações de craqueamento tornaram-se predominantes, levando a um aumento na proporção de hidrocarbonetos no gás produzido. Neste contexto, foi possível observar uma redução na percentagem de CO<sub>2</sub> e CO, que diminuiu de 58,9% (v/v) para 44,6% (v/v), acompanhada por um aumento na fração de hidrocarbonetos gasosos, que passou de 30% (v/v) a 42% (v/v), com o incremento da temperatura 370°C e 430°C, respetivamente.

Esses resultados destacam que a temperatura é um parâmetro crucial no controle da distribuição de produtos durante o processo de hidrogenação. Enquanto 370°C demonstrou ser a condição ideal para maximizar a formação de n-alcenos na faixa do diesel e o rendimento líquido, temperaturas mais elevadas favoreceram o craqueamento térmico, deslocando a produção para a faixa da gasolina, aumentando a fase gasosa e reduzindo o rendimento de diesel verde de alta qualidade.

No estudo de Cheng também observou a mesma influência do fator de temperatura nos seus ensaios com bio óleo proveniente de serradura de pinheiro, utilizou como catalisador Pd/C e hidrogénio gerado internamente pela hidrólise de zinco. Esta abordagem de fornecimento de H<sub>2</sub> permitiu reduzir os custos operacionais e a simplificação do processo. Os ensaios foram realizados em um reator autoclave de 500 mL, sob três temperaturas (200°C, 250°C e 300°C) com agitação constante de 1000 rpm e duração de 5 horas, os resultados demonstraram que com o aumento de temperatura observou-se um incremento no rendimento de n-alcenos, destacando-se os resultados da temperatura de estudo de 250°C que apresentou o maior valor com 24,09 % (v/v). (Cheng et al,2017)

No estudo realizado por Stummann et al, (2019) sobre os efeitos da pressão inicial de H<sub>2</sub> na hidropirólise catalítica de madeira de faia, foi utilizado um reator de leito fluidizado operando a 450°C com um catalisador CoMo sulfurado, seguido por um reator de hidrodessoxigenação (HDO) de leito fixo equipado com um catalisador NiMo sulfurado. As condições experimentais incluíram variações na pressão de hidrogénio entre 0,3 e 3,58 MPa.

Os resultados demonstraram que a eficiência na remoção de oxigénio foi significativamente melhorada para pressões de hidrogénio iguais ou superiores a 1,59 MPa, uma vez que a fase orgânica condensada se apresentou praticamente livre de oxigénio (<0,01% em base seca). Por outro lado, a redução da pressão para 0,3 MPa resultou num aumento do teor de oxigénio na fase condensada, alcançando 7,8% em base seca. Esta baixa pressão foi insuficiente para sustentar a ativação dos catalisadores, levando a um aumento na formação de coque e carvão, atribuída à promoção das reações de polimerização.

O estudo concluiu que o aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> teve como principal efeito a maior eficiência da reação de hidrodessoxigenação, evidenciada pelo aumento do rendimento da fase aquosa e pela redução dos rendimentos de CO e CO<sub>2</sub>. Isto demonstra que, com a maior disponibilidade de hidrogénio, a reação de hidrodessoxigenação predomina em relação às reações de descarboxilação e descarbonilação, contribuindo para a produção de um combustível com menor teor de oxigénio.

De forma complementar, Berzegianni et al, (2011) estudaram a influência da pressão inicial de hidrogénio na hidrogenação de óleo alimentar usado (OAU), mantendo constantes os demais parâmetros operacionais. Em pressões de 8,27 e 9,65 MPa, verificou-se que a produção de biocombustíveis líquidos apresentava características semelhantes às da gasolina (bio gasolina). No entanto, a obtenção de um produto com propriedades equivalentes ao diesel (biodiesel) foi alcançada apenas a 9,65 MPa, evidenciando que a produção de combustíveis com qualidade semelhante ao gasóleo requer um maior

consumo de hidrogénio. Reforçando a relação direta entre a pressão de hidrogénio e as propriedades dos produtos finais.

Por sua vez, Heriyanto et al, (2018), ao investigar a hidrogenação de OAU sob pressões iniciais de H<sub>2</sub> de 3 e 6 MPa, observou que, à temperatura de 400°C, houve uma ligeira diminuição no rendimento de diesel verde de 98,72% (v/v) para 97,74% (v/v). Este comportamento foi atribuído à formação de hidrocarbonetos de cadeia longa não compatíveis com o gasóleo verde, mas sim com frações menores de cera. Este estudo reforça a importância de ajustar a pressão inicial de H<sub>2</sub> para otimizar o equilíbrio entre a produção de diesel renovável e a minimização de subprodutos indesejáveis.

No estudo conduzido por (Liu et al,2012), foram realizados diversos ensaios de hidrodessoxigenação (HDO) com o objetivo de converter OAU em diesel verde, sob condições experimentais de 2MPa de pressão inicial de H<sub>2</sub>, 350°C de temperatura, e tempo de reação até 72 horas. O objetivo foi avaliar o impacto da escolha do catalisador na quantidade e qualidade do rendimento do produto. Neste contexto, três catalisadores foram testados SiO<sub>2</sub>, Zeólito H-Y e Ru/Al<sub>13</sub>-Mont, comparando-se na sua eficiência na formação de n-alcenos na faixa n-C<sub>15</sub> a n-C<sub>18</sub> e na capacidade de produzir iso-alcenos com vista à melhoria de propriedades como o ponto de fluidez e a viscosidade.

Os resultados indicaram que o catalisador Ru/Al<sub>13</sub>-Mont foi o mais eficiente, apresentando o maior rendimento de n-alcenos na faixa do diesel e melhorando as propriedades do produto final, Este catalisador destacou-se pela sua capacidade de promover a formação de iso-alcenos, o que contribuiu para a obtenção de um ponto de fluidez mais baixo (-15°C) tornando o mais adequado na produção de diesel verde.

Em contraste o catalisador Ru/H-Y foi o catalisador mais ineficiente. Devido à elevada acidez do suporte H-Y, verificou-se um maior craqueamento das moléculas, resultando predominantemente na formação de n-alcenos característicos da faixa da gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>). Tal desempenho torna este catalisador inadequado para a produção de diesel verde, uma vez que os produtos obtidos não apresentam as especificações desejadas para combustíveis desta categoria.

Este estudo evidencia a importância da escolha do catalisador na otimização das propriedades do diesel verde, destacando o Ru/Al<sub>13</sub>-Mont como o catalisador mais adequado para este processo. Sendo importante a seleção do catalisador, uma vez que afeta e influencia a ocorrência das reações desejadas para o rendimento do produto líquido, bem como, o tipo dos hidrocarbonetos que se formam (Barradas,2013). O objetivo de qualquer catalisador é assegurar a conversão de triglicéridos num elevado rendimento de compostos de hidrocarbonetos (Xu.2019), sendo os catalisadores mais utilizados consultados na literatura: Ni, Co, Mo, Co-Mo, Ni-Mo, NiMo/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pelemo et al,2020).

No estudo conduzido por Dagonikou et al, (2017), foi avaliado o co-hidroprocessamento de *Light Cycle Oil* (LCO), este termo refere-se à fração intermediária obtida no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) utilizado em refinarias de petróleo, com óleo alimentar usado como uma estratégia para melhorar as propriedades do LCO. Observou-se evidências de sinergia entre os dois materiais, com o OAU a contribuir significativamente para a melhoria das propriedades do produto final, nomeadamente através do aumento do número de cetano e da melhoria das características de fluxo a frio.

A inclusão de OAU no processo levou a um aumento de aproximadamente 16,5% no número de cetano do produto final, em comparação com o hidroprocessamento de LCO puro. Além disso, verificou-se

uma redução no conteúdo de compostos poliaromáticos, particularmente à temperatura de 360°C, onde a diminuição foi de 10% para o LCO puro e de 12% para a mistura LCO-OAU. Estes resultados demonstram uma composição mais favorável do combustível final quando o OAU é incluído. Os ensaios experimentais foram realizados a três temperaturas diferentes (340°C, 360°C e 380°C), utilizando uma mistura composta por 90% de LCO e 10% de OAU. Os rendimentos dos produtos finais, correspondentes a destilados médios, variaram entre 90% e 98% em volume. Embora tenha sido observada uma ligeira inibição nas reações de hidrodessulfurização (HDS) devido à inclusão do OAU, o impacto global foi positivo, com melhorias significativas na qualidade do combustível.

O processamento do OAU, conhecido por produzir n-alcenos de maior número de cetano e menor densidade, resultou numa redução de cerca de 6,5% na densidade do produto final, em comparação com o LCO puro. Além disso, a mistura permitiu a redução do teor de compostos aromáticos, promovendo um equilíbrio mais favorável entre as parafinas do OAU e os compostos aromáticos do LCO, melhorando as propriedades do combustível final para cumprir os requisitos da norma EN590.

Este estudo demonstra que o co-hidroprocessamento de LCO com OAU não apenas melhora a qualidade do combustível produzido, mas também apresenta uma abordagem sustentável para integrar resíduos renováveis no refino de petróleo.

No estudo realizado por Manrique et al, (2024), foi analisado o co-hidrotratamento de bio-óleo e óleo alimentar usado (OAU) como uma abordagem para a produção de hidrocarbonetos adequados para combustíveis de transporte. O objetivo principal foi avaliar o impacto da concentração de bio-óleo na composição e no rendimento do produto final, explorando misturas com 0%, 10%, 20%, 30% e 40% de bio-óleo em peso.

Os resultados indicaram uma relação direta entre a quantidade de bio-óleo na mistura e a formação de coque, atribuída à complexidade estrutural dos compostos presentes no bio-óleo e à sua elevada tendência à polimerização durante o hidrotratamento. Essa correlação foi confirmada pela análise dos rendimentos da fase sólida nos ensaios experimentais, onde se verificou um aumento progressivo na formação de coque, variando entre 1,5% e 2,5%, à medida que a proporção de bio-óleo foi incrementada.

A destilação do produto hidrogenado permitiu a separação das frações de hidrocarbonetos em três intervalos de temperatura: gasolina (<150°C), queroseno (150-250°C) e *diesel* (250-350°C). A inclusão de bio-óleo influenciou a distribuição dos produtos finais, favorecendo ligeiramente a produção da fração gasolina e reduzindo os rendimentos nas gamas de querosene e *diesel*. Além disso, foi observado que a composição química dos produtos foi fortemente influenciada pela presença de bio-óleo, com um aumento na formação de compostos policíclicos aromáticos à medida que a concentração de bio-óleo aumentava.

Com o aumento da proporção do bio-óleo na mistura, houve um acréscimo na presença de compostos policondensados e anéis aromáticos conjugados, contribuindo para a formação de coque. A análise por FTIR indicou que a maior parte dos compostos originais foi convertida em hidrocarbonetos, confirmando a eficiência do processo de hidrotratamento na conversão de bio-óleo e OAU em combustíveis líquidos.

A seguinte tabela apresenta resumidamente as condições operacionais em que os diferentes autores realizaram os seus estudos.

Tabela 2.1- Tabela resumo das condições experimentais dos estudos sobre HDO em OAU e bio óleo.

Autor (Ref)	MP	Tipo de Reator	Condições experimentais	Catalisador	Principais produtos obtidos
(Barradas,2013)	Bio óleo e OAU	Autoclave (descontínuo)	T=300-440°C; P= 14-160 psi	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-alcanos na faixa dos n-C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> (diesel), e C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> (gasolina)
(Cheng et al,2017)	Bio óleo (proveniente de serradura de pinheiro)	Autoclave (descontínuo)	T=200-300°C; P= gerada in situ T = 5 h	Pd/C	n-alcanos (C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> ) e compostos aromáticos
(Bezergianni et al,2011)	OAU	Leito fixo	T=300-400°C; P= 8,27-9,65 MPa T= 0,5-1,5h	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-alcanos (C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> ) ~89,7%
(Heriyanto et al,2018)	OAU	Autoclave (descontínuo)	T=300-400°C; P= 30-60 bar T =1-4h	NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-alcanos (C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> ) ~77,97%
(Liu et al,2012)	OAU	Leito fixo	T=350°C; P= 300 psi até 72 h	Ru/Al13-montmorillonite	n-alcanos (C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> ) e iso-alcanos ~ 84,7%
(Dagorikou et al,2017)	LCO+OAU (90:10)	Leito fixo	T=340-380°C; P= 60 bar	NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-alcanos (C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> ) aumento de índice de cetano em 16,5%
(Murti et al,2020)	Bio óleo (pirólise de madeira)	Descontínuo	T=330-370°C; P= 25-30 bar	HZSM-5	Compostos aromáticos e n-alcanos leves (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )
(Stummann et al,2019)	Bio óleo (pirólise de madeira de faia)	Leito fixo	T=450°C; P= 3-35,8 bar	NiMo sulfurado	Maior eficiência de remoção de oxigênio para pressões de H <sub>2</sub> >15,9 bar
(Manrique et al, 2024)	Bio-óleo(0-40%)+ OAU	Leito fixo	T=350°C (destilações de produtos feitas entre 150-350°C); P=7,5 MPa; T=28 h	NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rendimento da FO entre 80-63%; formação de coque entre 1,5-2,5%, observando aumento do rendimento com o aumento de proporção de bioóleo na mistura

## 2.2 Desenho Fatorial

O desenho fatorial constitui uma das metodologias mais robustas e amplamente empregues no âmbito do *Design of Experiments* (DOE), permitindo a análise sistemática de múltiplos fatores (variáveis independentes) e das suas interações sobre uma ou mais variáveis de resposta (*outputs*) (Aleksandar Jankovic,2021). Desenvolvido inicialmente por Sir Ronald Fisher na década de 1920, o desenho fatorial tem como principal objetivo identificar e quantificar os efeitos principais dos fatores, bem como as interações entre eles, de modo a otimizar processos ou produtos (Montgomery,2017). Este método é particularmente relevante em contextos onde a compreensão das relações de causa-efeito é essencial para a tomada de decisões fundamentadas.

Segundo Leardi, (2009), o desenho fatorial é particularmente eficaz em estudos que visam otimizar processos ou produtos, pois permite uma análise sistemática e robusta das relações de causa-efeito. No entanto, à medida que o número de fatores e níveis aumenta, o número de ensaios necessários cresce exponencialmente, o que pode tornar o processo dispendioso em termos de tempo e recursos. Para mitigar este problema, os fatoriais fracionados são frequentemente utilizados. Nestes, apenas uma fração de todas as combinações possíveis é testada, o que reduz significativamente o número de experiências necessárias, mas à custa de perder informação sobre interações de alta ordem. Esta abordagem é particularmente útil em estudos de *screening*, onde o objetivo principal é identificar os fatores mais influentes num sistema complexo (Montgomery.2017). Além disso, Leardi, (2009) destaca a importância de métodos complementares, como o *Central Composite Design* (CCD), para explorar relações não lineares e otimizar sistemas complexos.

Os passos principais da escolha do método de DOE incluem a definição dos objetivos do estudo, a seleção dos fatores e níveis e da variável de resposta, a escolha do tipo de desenho, a execução das experiências, a análise dos dados, a interpretação dos resultados e a validação do modelo. A interpretação dos coeficientes é essencial para compreender o comportamento do sistema.

### **Escolha da variável de resposta**

Na seleção da variável de resposta, é imperativo assegurar que esta forneça dados relevantes e significativos acerca do processo em análise. Habitualmente, opta-se por utilizar a média ou o desvio padrão (ou ambos) da característica avaliada como variável de resposta. Estudos que envolvem múltiplas respostas requerem uma definição explícita de como cada uma delas será mensurada.

Adicionalmente, é necessário abordar as questões relativas à calibração do sistema de medição, de forma a garantir a sua estabilidade durante todo o ensaio. A capacidade do sistema de medição, bem como o respetivo erro associado, constitui um fator determinante para a deteção de efeitos. Caso o sistema apresente capacidade insuficiente, apenas efeitos de grande magnitude serão detetáveis ou poderá haver a necessidade de realizar replicações adicionais do ensaio experimental.

Quando a capacidade do sistema de medição se mostra limitada, pode ser vantajoso proceder a medições múltiplas da mesma unidade experimental, recorrendo à média dos valores obtidos como parâmetro observado. Assim, torna-se fundamental identificar e resolver, previamente à execução experimental, as questões relativas à definição das respostas de interesse e aos métodos de medição. Em determinadas situações, os próprios ensaios experimentais servem para avaliar e aprimorar o desempenho dos sistemas de medição.

### **Escolha dos níveis, fatores e intervalo**

A seleção dos fatores, dos seus níveis e do intervalo de variação é uma etapa crucial no planeamento experimental. Ao identificar os elementos que podem afetar o desempenho de um processo ou sistema, Montgomery constata que esses elementos podem ser divididos em dois grupos: potenciais fatores de projeto e fatores indesejados.

Os potenciais fatores de projeto correspondem àqueles que o experimentador deseja manipular durante o ensaio experimental. Muitas vezes, o número de fatores potenciais é elevado, sendo útil classificá-los em categorias adicionais, como fatores de projeto propriamente ditos, fatores mantidos constantes e fatores que podem variar livremente. Os fatores de projeto são os escolhidos para investigação, enquanto os fatores mantidos constantes são variáveis que, embora possam influenciar a resposta, não são o foco do estudo e, portanto, são fixados em um determinado nível.

Em contrapartida, os fatores indesejados podem ter impactos significativos que precisam ser considerados, mesmo não sendo o foco principal da experiência. Tais fatores são frequentemente classificados como controláveis, incontroláveis ou como fatores de ruído. Um fator indesejado controlável é aquele cujos níveis podem ser determinados pelo experimentador, como a escolha de diferentes lotes de matéria-prima ou a realização da experiência em dias distintos da semana. Nesses casos, o princípio de bloqueio pode ser empregue para minimizar o impacto desses fatores. Se um fator indesejado for incontrolável, mas mensurável, pode ser utilizada a análise de covariância para ajustar os seus efeitos. Quando se trata de um fator que varia naturalmente e de forma incontrolável, denomina-se fator de ruído, e o objetivo passa a ser identificar as configurações dos fatores de projeto que minimizem a variabilidade induzida por esses ruídos – um problema frequentemente referido como estudo de robustez do processo ou projeto robusto.

Após a definição dos fatores de projeto, o experimentador deve estabelecer os intervalos de variação para cada fator e os níveis específicos a serem utilizados nas execuções experimentais. É igualmente

essencial determinar como esses fatores serão mantidos nos valores desejados e de que maneira serão medidos, isto é, o intervalo no qual cada fator será manipulado – e determinar o número de níveis a serem considerados, o que exige um conhecimento aprofundado do processo, combinando experiência prática com fundamentos teóricos. É imperativo explorar todos os fatores relevantes, evitando que a experiência prévia se sobreponha à investigação, especialmente em fases iniciais ou em processos pouco consolidados.

Quando o objetivo do estudo é a triagem de fatores ou a caracterização do processo, é geralmente recomendável manter um número reduzido de níveis para cada fator. Estudos de triagem, por exemplo, costumam funcionar de maneira eficaz com dois níveis por fator. Além disso, a escolha de uma região de interesse ampla é fundamental neste contexto, permitindo uma variação significativa dos fatores. À medida que se obtém maior entendimento sobre quais variáveis são determinantes e quais níveis proporcionam os melhores resultados, essa região de interesse tende a ser progressivamente restrita em experiências subsequentes. (Montgomery, 2017)

### **Escolha do desenho fatorial**

Se o planejamento pré-experimental tiver sido realizado de forma adequada, esta etapa torna-se relativamente simples. A definição do desenho experimental requer a consideração de aspectos como o tamanho da amostra (número de ensaios experimentais), a determinação de uma ordem de execução apropriada para os ensaios e a análise da necessidade de incluir bloqueios ou outras restrições à randomização. Nesta perspectiva, o livro de Montgomery apresenta uma análise de alguns dos desenhos experimentais mais relevantes, servindo como referência para a escolha de um modelo adequado para uma vasta gama de problemas.

### **Full Factorial Design**

O *Full Factorial Design* (Desenho Fatorial Completo) é a forma mais básica e completa de desenho fatorial, onde todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são testadas. Por exemplo, num estudo com 3 fatores, cada um com dois níveis (alto e baixo), o desenho fatorial completo exigirá  $2^3 = 8$  experiências. Este método permite avaliar não apenas os efeitos principais de cada fator, mas também as interações entre eles. A equação (2.8) é uma equação geral para um modelo de desenho fatorial completo com dois fatores e é dada por:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (2.8)$$

Descrição dos termos da equação:

- $X_1, X_2, X_3$ : Fatores individuais
- $X_1 X_2, X_1 X_3, X_2 X_3, X_1 X_2 X_3$ : Coeficientes de interação, representando o efeito combinado entre os fatores.
- $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ : Coeficientes de resposta que refletem o impacto de cada termo sobre a variável de resposta.

Leardi, (2009) apresentou um exemplo de um problema hipotético industrial em que o objetivo era desenvolver um polímero com viscosidade superior a  $46,0 \times 10^3$  mPa·s. Contudo, devido a uma variação nas propriedades da matéria-prima utilizada, o produto final passou a exibir uma viscosidade abaixo do limite especificado, resultando em um material que não atendia às especificações de qualidade

necessárias para a comercialização. Essa situação representou um desafio significativo, uma vez que o produto não poderia ser vendido sem atender ao requisito mínimo de viscosidade estabelecido. Para a resolução do problema, ele apresentou a solução deste problema hipotético usando um desenho fatorial  $2^3$  que requer 8 experiências para estudar todas as combinações possíveis, sendo o objetivo identificar a influência das variações nas quantidades de 3 reagentes (reagente A, reagente B e reagente C) no rendimento da viscosidade do polímero. Foi feita a codificação das variáveis em valores entre -1 e +1 simetricamente, os valores de 9 e 11 g para os reagentes A e C e 3,6 e 4,4 g para o reagente B.

Para o cálculo de coeficientes, foi feita uma matriz experimental ou matriz fatorial, o número de linhas tem o mesmo número de ensaios experimentais, enquanto o número de colunas tem o mesmo número de coeficientes a serem estimados pelo modelo.

A Tabela 2.2 demonstra o cálculo dos coeficientes do modelo do problema hipotético. A primeira coluna da matriz do modelo é uma coluna de +1, que representa o termo constante ( $b_0$ ) do modelo. As colunas dos termos lineares ( $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ) são as mesmas que as colunas da matriz experimental, correspondendo aos níveis codificados das variáveis (-1) para o nível baixo e (+1) para o nível alto. Já as colunas das interações ( $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$ ) são obtidas multiplicando ponto a ponto as colunas dos termos lineares envolvidos na interação. Por exemplo, a coluna da interação entre a variável 1 e a variável 2 ( $b_{12}$ ) é obtida multiplicando a coluna  $b_1$  pela coluna  $b_2$ . Da mesma forma, a coluna da interação entre a variável 1 e a variável 3 ( $b_{13}$ ) é obtida multiplicando a coluna  $b_1$  pela coluna  $b_3$ .

Tabela 2.2- Matriz fatorial do problema hipotético. Adaptado (Leardi,2009).

b0	b1	b2	b3	b12	b13	b23	b123	Viscosidade (mPa s)×10 <sup>3</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	51,8
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	51,6
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	51
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	42,4
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	50,2
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	46,6
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	52
1	1	1	1	1	1	1	1	50

Uma vez construída a matriz do modelo, os coeficientes podem ser calculados usando métodos de regressão linear, equação 2.9, como o método dos mínimos quadrados, permitindo a construção de um modelo matemático que descreve a relação entre as variáveis e a resposta consistindo em determinar os coeficientes de forma a minimizar a soma dos quadrados dos resíduos ( $\epsilon$ ), isto é, as discrepâncias entre os valores observados e os previstos. (Pinto et al, 2013).

$$SS(z_i) = \frac{1}{8} \times [4E(z_i)]^2 = 2E(z_i)^2 \quad (2.9)$$

Na análise fatorial, a equação que descreve a influência dos fatores – sejam estes principais ou de interação – sobre a variável dependente, rendimento de viscosidade, fundamenta-se na relação entre a magnitude de cada fator e a soma dos quadrados. O quadrado médio ( $MS_{z_i}$ ) de um fator é obtido dividindo a soma dos quadrados pelo seu grau de liberdade, equação (2.10), sendo que, no caso do programa fatorial de dois níveis, este grau de liberdade assume o valor unitário ( $N = 1$ ). Esta abordagem permite quantificar, de forma rigorosa e mensurável, o contributo individual de cada fator e das suas interações.

$$MS_{z_i} = SS(z_i) \quad (2.10)$$

#### *Central composite design (CCD)*

Para estudos que envolvem relações não lineares, o *Central Composite Design (CCD)* é uma extensão do desenho fatorial que combina pontos fatoriais, pontos axiais e pontos centrais, permitindo estimar os coeficientes quadráticos e a construção de modelos de segunda ordem. A equação (2.11) é uma equação geral para um modelo de segunda ordem:

$$Y = \beta_0 + \sum(\beta_i X_i) + \sum(\beta_{ii} X_i^2) + \sum(\beta_{ij} X_i X_j) + \epsilon \quad (2.11)$$

Aqui,  $Y$  é a variável de resposta,  $\beta_0$  é o coeficiente constante,  $\beta_i$  são os coeficientes lineares (efeitos principais),  $\beta_{ii}$  são os coeficientes quadráticos (efeitos curvilíneos),  $\beta_{ij}$  são os coeficientes de interação entre os fatores, e  $\epsilon$  é o erro experimental. Leardi,(2009) destaca que o CCD é particularmente útil em estudos de otimização, onde é necessário compreender a curvatura da resposta e identificar condições ótimas. Este é composto por três partes: pontos fatoriais (do desenho fatorial completo ou fracionado), pontos axiais (ao longo dos eixos de cada fator, fora do plano fatorial) e pontos centrais (no centro do espaço experimental, utilizados para estimar o erro experimental e verificar a curvatura).

Em contexto de aplicação do desenho fatorial no estudo da influência de fatores de rendimento de líquidos totais e decantados a partir do processo de pirólise, o estudo de Pinto et al, (2013) investiga a influência de três variáveis operacionais: temperatura de reação, pressão inicial e tempo de reação no rendimento de líquidos totais e líquidos decantados tendo como objetivo principal a otimização do processo de pirólise para a maximização da produção de líquidos. Para alcançar esse objetivo, os autores utilizaram uma metodologia combinada de *Design of Experiments (DOE)* e *Response Surface Methodology (RSM)* para modelar e analisar os efeitos das variáveis independentes no rendimento dos líquidos.

No estudo referido foi utilizada a aplicação de um desenho fatorial de dois níveis com 3 fatores sendo estes, a temperatura, pressão inicial e tempo de reação. Isto resultou em  $2^3=8$  ensaios experimentais, além de quatro repetições no ponto central, totalizando 12 ensaios. O ponto central foi utilizado para estimar o erro experimental e verificar a curvatura do modelo, permitindo verificar se um modelo linear seria suficiente ou se seria necessário testar um modelo de segunda ordem.

O estudo foi desenvolvido em duas fases principais. Numa primeira etapa, foi realizado um modelo linear apresentado na equação (2.12). este modelo incluiu os efeitos dos coeficientes individuais e dos coeficientes de interações, na segunda etapa foi estudado um modelo com o propósito de explorar os efeitos das variáveis quadráticas, tal como apresentado na equação (2.13).

$$Y = \beta_0 + \Sigma(\beta_i X_i) + \Sigma(\beta_{ij} X_i X_j) \quad (2.12)$$

$$Y = \beta_0 + \Sigma(\beta_i X_i) + \Sigma(\beta_{ij} X_i X_j) + \Sigma(\beta_{ij} X_i^2) + \varepsilon \quad (2.13)$$

A aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) revelou-se uma abordagem eficiente para a otimização do processo, permitindo reduzir de forma significativa o número de ensaios experimentais necessários e, conseqüentemente, os custos inerentes. A partir do tratamento matemático dos dados obtidos com um conjunto reduzido de experiências, foi possível estabelecer correlações precisas entre as variáveis experimentais e os rendimentos dos líquidos obtidos.

No entanto, uma das limitações desta metodologia prende-se com o facto de, para evitar complexidades matemáticas excessivas, serem habitualmente consideradas até três variáveis por ensaio. Apesar desta restrição, a implementação de um segundo planeamento fatorial e a inclusão de modelos quadráticos permitiriam melhorar substancialmente as correlações e os níveis de confiança dos modelos desenvolvidos.

Os resultados obtidos por Pinto et al, (2013) demonstraram que as condições mais favoráveis para maximizar a produção total de líquidos incluíram uma temperatura de 350 °C, um tempo de reação de 30 minutos e uma pressão inicial de 0,2 MPa, alcançando um rendimento máximo de 91,3% (m/m). No entanto, este valor corresponde aos líquidos extraídos por solvente a partir dos sólidos impregnados durante a pirólise. Já a produção de líquidos decantados atingiu o seu rendimento máximo de 54,9% a 426 °C, 28 minutos e 0,2 MPa. Nessas mesmas condições, a produção total de líquidos foi de 79,1%.

De um modo geral, verificou-se que o aumento da temperatura de reação reduziu a produção total de líquidos, mas favoreceu a formação de líquidos decantados. Tal comportamento poderá estar associado a uma degradação térmica mais acentuada dos compostos orgânicos, facilitando a separação de fases a temperaturas mais elevadas Pinto et al, (2013). Os resultados reportados são essenciais para a compreensão do balanço entre as variáveis operacionais e os produtos obtidos, contribuindo para a otimização do processo de pirólise na valorização energética e química de resíduos.

## 3 Métodos

### 3.1 Parte experimental

Os ensaios realizados no âmbito da presente dissertação foram efetuados no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), na unidade de Bioenergia e Bio refinarias, edifício J, entre março de 2024 e maio de 2024.

### 3.2 Caraterização da matéria-prima

No presente estudo foram utilizados dois tipos de óleos, bio óleo de eucalipto proveniente de resíduos florestais do programa PYRAGRAF ,previamente filtrado e tratado pelo processo de pirólise e óleo alimentar usado previamente filtrado de modo a eliminar restos sólidos de alimentos , sendo estes resíduos classificados pela Lista Europeia de Resíduos (LER) publicada pela Decisão 2014/955/EU por : Resíduo do processamento de madeira e do fabrico de painéis, mobiliário, pasta para papel e cartão mais especificamente com resíduos sem outras especificações ,código 030399 e Resíduo urbano equiparado , especificamente óleos e gorduras alimentares código 200125. (APA, 2014)

#### Composição da matéria-prima

O óleo alimentar usado (OAU), Figura 3.1, é constituído maioritariamente por ácidos gordos, destacando-se o ácido oleico (26,5%), ácido linoleico (22,6%), ácido palmítico (17,3%) e ácido octadecanóico (9,1%). Estes compostos representam a principal fração química do OAU, sendo característicos da sua origem como gordura de base vegetal.

Por outro lado, o bio óleo, Figura 3.2, apresenta uma composição significativamente distinta, caracterizada por uma grande diversidade de compostos oxigenados. Entre os principais compostos encontrados estão o levoglucosano (13,1%), vanilina (6,3%), acetovanilona (6,0%), catecol (3,7%), creosol (3,5%) e guaiacol (3,4%). A sua composição é constituída maioritariamente por compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, refletindo a sua origem como subproduto da biomassa lignocelulósica.

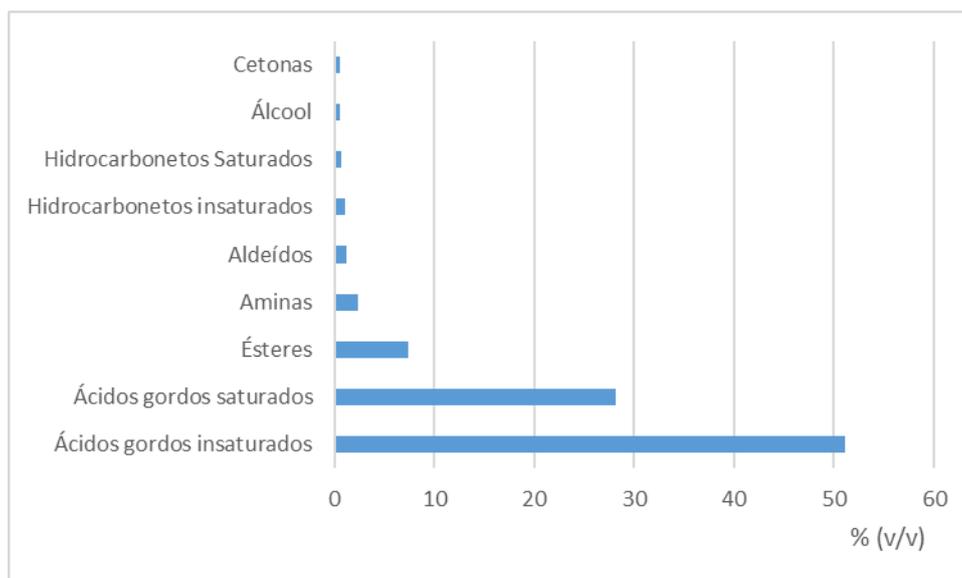


Figura 3.1 Composição química do bio óleo.

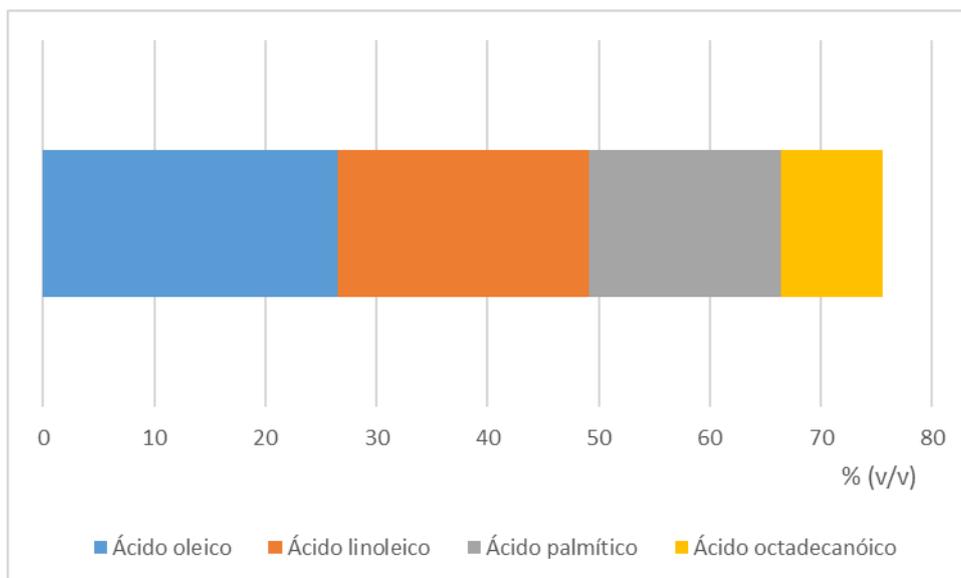


Figura 3.2 Composição química do óleo alimentar usado.

### 3.3 Procedimento experimental

O início do ensaio experimental inicia-se com a preparação da amostra em que consiste na introdução da MP misturada na autoclave (reator descontínuo) construído pela *Parr Instruments* modelo 4571, Figura 3.3

A autoclave é constituída por:

- Um Termopar
- Um medidor de pressão constituído com um tubo de Bourdon em aço inoxidável
- Uma válvula de entrada e saída de gases
- Um disco de rutura de segurança
- Disco de grafite

Em cada ensaio, foi medida inicialmente a massa da autoclave vazia. Em seguida, procedeu-se à introdução da matéria-prima (MP) misturada com o catalisador CoMo, realizando-se a respetiva pesagem. A massa da matéria-prima foi calculada pela diferença entre estas duas pesagens, de acordo com a equação 3.1:

$$m_{MPC} = m_{A+MPC} - m_{AV} \quad (3.1)$$

$m_{MPC}$  - Massa da matéria-prima misturada com o catalisador (g)

$m_{A+MPC}$  - Massa da autoclave com a matéria-prima +catalisador no seu interior (g)

$m_{AV}$  - Massa da autoclave vazia (g)

Após a pesagem segue-se o procedimento de selagem da autoclave, onde esta é selada através de uma junta que se encaixa entre o corpo e a tampa da autoclave, sendo finalizada através do aperto de parafusos existentes nas 2 mandíbulas que garantem a junção do corpo com a tampa da autoclave.

De seguida, a autoclave foi pressurizada com azoto ( $N_2$ ) até atingir 200 psi (1,37 MPa). No dia do ensaio, foi realizada uma verificação da pressão para identificar possíveis fugas de ar. Na ausência de fugas, o ensaio prosseguia normalmente. O azoto presente na autoclave era então libertado, seguido por três purgas com hidrogénio ( $H_2$ ), com o objetivo de garantir a realização do ensaio em condições totalmente isentas de oxigénio ( $O_2$ ). Por fim, a autoclave era pressurizada novamente até atingir a pressão estipulada para o ensaio.

O controlador digital do forno elétrico permitiu regular o aquecimento e arrefecimento, bem como a velocidade de agitação da amostra. Para o aquecimento do forno, foi definida uma temperatura inicial de  $900^\circ C$ . Após atingir esta temperatura, procedeu-se à inserção da autoclave no interior do forno, iniciando a fase de aquecimento da autoclave até alcançar a temperatura de estudo previamente definida para o ensaio.

Assim que a autoclave atingiu a temperatura desejada, ajustou-se a temperatura do forno elétrico para mantê-la estável, marcando o início da contagem do tempo de reação, que foi fixado em 30 minutos para todos os ensaios. Durante o ensaio, foram registados os valores de temperatura e pressão a que a autoclave esteve sujeita, permitindo a elaboração de um perfil detalhado das variações de temperatura e pressão ao longo do tempo. O término do ensaio foi determinado pela conclusão do tempo de reação previamente definido. Nesse instante, procedeu-se ao arrefecimento controlado da autoclave, através da imersão num banho de gelo, até que a sua temperatura atingisse a temperatura ambiente (próximo dos  $26^\circ C$ ).

Com a autoclave já arrefecida, foi efetuada a recolha do produto gasoso usando um saco de amostragem de estanque e de seguida a sua abertura recolhendo os restantes produtos (líquido e sólido) resultantes da reação. Tanto o produto gasoso como o produto do interior da autoclave são analisados posteriormente como descrito nos subcapítulos.

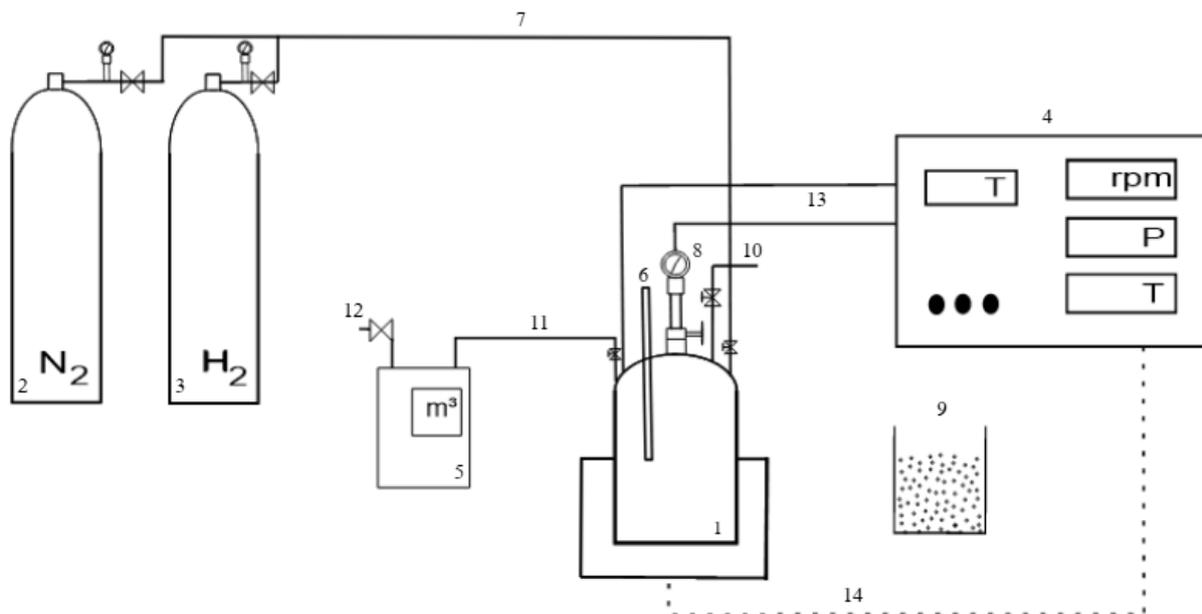


Figura 3.3- Esquema da instalação experimental utilizada no presente estudo. 1- Autoclave; 2- Garrafa de azoto (N<sub>2</sub>); 3-Garrafa de hidrogénio (H<sub>2</sub>);4- Controlador digital; 5- Medidor de gases; 6- Termopar; 7- Tubo de entrada de gases; 8- Manómetro; 9- Tina com gelo; 10- Controlo da válvula de arrefecimento; 11- Tubo de escape dos gases; 12- Válvula de recolha de gases;13- Controlo da velocidade de agitação;14- Forno; adaptado (Pinto et al,2012).

### 3.4 Recolha e análise do produto gasoso

O produto gasoso resultante da reação de hidrogenação é recolhido após o arrefecimento da autoclave. Primeiro, é mensurado o seu volume com o auxílio de um medidor de gás, e em seguida, o gás é recolhido num saco de amostra de estanque, sendo posteriormente analisado num aparelho de cromatografia.

Utilizou-se a seguinte equação (2) para determinar o cálculo de volume de produto gasoso formado.

$$V_{pg} = V_i - V_f \quad (3.2)$$

$V_{pg}$ - Volume total do produto gasoso do gás recolhido (m<sup>3</sup>).

$V_i$ - Volume do medidor inicial antes da passagem do gás (m<sup>3</sup>).

$V_f$ - Volume do medidor final depois da passagem do gás (m<sup>3</sup>).

#### 3.4.1 Análise do produto gasoso

Após a recolha, o produto gasoso foi injetado num aparelho de cromatografia, Agilent / HP 6890, Figura 5 do anexo A, este equipamento está equipado com uma válvula de amostragem de gases, duas colunas de enchimento de gases, e dois sistemas de deteção sendo calibrado com uma mistura de gases padrão de concentração conhecida: Detetor de Condutividade Térmica (TCD) e Detetor de Ionização de Chama (FID), o TCD deteta a presença de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO e O<sub>2</sub> enquanto que o FID analisa os carbonetos que contêm até quatro átomos de cadeia de carbono na sua cadeia.

### 3.5 Recolha e análise do produto líquido

Após a recolha do produto gasoso, procedeu-se à abertura da autoclave, onde foi medida a sua massa com os produtos no seu interior, de seguida a extração da parte líquida que não ficou misturada com o catalisador (líquido livre) para um frasco, é novamente medida a massa da autoclave de modo a obter o peso da massa do produto líquido livre segundo a seguinte equação (3.3), e em seguida, procede-se à extração do produto sólido para outro frasco, em todos os ensaios foi necessário proceder a extração por solvente para separar a parte líquida que ficou misturada com o catalisador (produto sólido) sendo possível determinar o rendimento efetivo do produto líquido.

$$m_{\text{líquido livre}} = m_{\text{autoclave+amostra}} - m_{\text{autoclave+amostra-producto líquido}} \quad (3.3)$$

$m_{\text{líquido livre}}$  - Massa do produto líquido que se conseguiu extrair da amostra sem usar o método de extração (g)

$m_{\text{autoclave+amostra}}$  - Massa da autoclave contendo no seu interior a amostra e o catalisador (g)

$m_{\text{autoclave+amostra-producto líquido}}$  - Massa da autoclave contendo no seu interior os produtos sólidos após extração do líquido livre (g).

#### 3.5.1 Separação da fase orgânica e fase aquosa

Nos ensaios onde foi usado óleo alimentar usado como MP observou-se a formação de produto líquido com duas fases líquidas distintas: fase orgânica e fase aquosa, sendo necessário efetuar um processo de decantação, onde estas fases são separadas em frascos de massa conhecida, onde é determinado a massa de cada fase e o seu rendimento segundo a equação. 3.4.

$$m_{Fo} = m_{\text{líquido livre}} - m_{Fa} \quad (3.4)$$

$m_{Fo}$  - Massa da fase orgânica (g).

$m_{\text{líquido livre}}$  - Massa do líquido livre (g).

$m_{Fa}$  - Massa da fase aquosa (g).

#### 3.5.2 Extração do catalisador

Para saber o rendimento efetivo do produto líquido como foi mencionado em 3.4, foi necessário proceder a um processo de extração com o objetivo de separar o catalisador do líquido embebido (misturado), para tal foi utilizado o extrator de sólidos (Soxtec).

Foram retiradas e medidas cerca de 3 g das amostras do produto sólido resultantes dos ensaios e colocadas em cartuchos, devidamente numerados, que foram imersos em 40 ml de hexano (HEX). Depois disto foram colocados no extrator, a 140°C por 4 horas e em seguida por 1 hora à temperatura mínima (temperatura ambiente), no fim as amostras eram colocadas na estufa e no dia seguinte eram secadas a 100°C durante 30 minutos, e de seguida eram colocadas no exsiccador também por 30 minutos. Por fim, as amostras foram retiradas do exsiccador e pesadas obtendo-se assim a massa do líquido embebido no catalisador.

### Percentagem do produto líquido extraído do catalisador

$$\% \text{ produto líquido extraído} = \frac{m_{\text{produto sólido}} - m_{\text{produto sólido após extração}}}{m_{\text{produto sólido}}} \times 100 \quad (3.5)$$

$\% \text{ produto líquido extraído}$ - Percentagem de produto líquido extraído da amostra de produto sólido após os processos de extração.

$m_{\text{produto sólido}}$ - Massa da amostra de produto sólido antes da extração.

$m_{\text{produto sólido após extração}}$ - Massa da amostra de produto sólido após extração.

### Massa do produto líquido de extração:

$$m_{\text{produto líquido extração}} = \frac{\% \text{ produto líquido extraído}}{100 \times m_{\text{produto sólido}}} \quad (3.6)$$

$m_{\text{produto líquido extração}}$ - Massa do produto líquido de extração (g).

$\% \text{ produto líquido extraído}$  – Percentagem do produto líquido extraído retirado do produto sólido.

$m_{\text{produto sólido}}$ - Massa do produto sólido (g).

### Massa dos compostos sólidos da extração:

$$m_{\text{compostos sólidos}} = (m_{\text{produto sólido}} - m_{\text{produto líquido extração}}) - m_{\text{catalisador}} \quad (3.7)$$

$m_{\text{compostos sólidos}}$ - Massa dos diferentes compostos sólidos formados (g).

$m_{\text{produto sólido}}$ - Massa do produto sólido total resultante da reação (g).

$m_{\text{produto líquido extração}}$ - Massa do produto líquido após o processo de extração (g).

$m_{\text{catalisador}}$ - Massa do catalisador (g).

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Desenho fatorial

Para a determinação do número de ensaios, utilizou-se a metodologia DOE (*Design of Experiments*), tendo sido definida a realização de um modelo fracionado de experiências, uma versão reduzida do modelo completo de experiências com 3 níveis e 3 fatores, tendo como parâmetros de estudo: temperatura, pressão inicial de H<sub>2</sub> e composição de misturas como representado na Tabela 4.1, quanto aos níveis para cada parâmetro, os parâmetros de temperatura e pressão inicial de H<sub>2</sub> são representados de forma quantitativa, enquanto para a composição de misturas são representados de forma qualitativa sendo codificado no modelo matricial pelos valores: -1,0,1.

Tabela 4.1 Modelo fracionado experimental utilizado.

Ordem de ensaios	Temperatura (°C)	Pressão de H <sub>2</sub> (psi)	Composição de misturas	Modelo matricial DOE		
1	300	14	Bio óleo	-1	-1	-1
2	440	14	Bio óleo	1	-1	-1
3	300	160	Bio óleo	-1	1	-1
4	440	160	Bio óleo	1	1	-1
5	400	80	Bio óleo/OAU	0	0	0
6	300	14	OAU	-1	-1	1
7	440	14	OAU	1	-1	1
8	300	160	OAU	-1	1	1
9	440	160	OAU	1	1	1
10	400	80	Bio óleo/OAU	0	0	0
11	400	80	Bio óleo/OAU	0	0	0
12	440	160	Bio óleo/OAU	1	1	0

Como apresentado na Tabela 4.1, os valores de -1 no modelo matricial estão associados aos limites inferiores dos parâmetros representados quantitativamente, correspondendo a 300°C para a temperatura e 14 psi (0,09 MPa) para a pressão inicial de H<sub>2</sub>, a unidade de pressão foi expressa em psi ao longo deste estudo, pois os equipamentos utilizados já estavam calibrados nessa unidade, garantindo maior precisão na coleta dos dados experimentais e evitando erros de conversão. Além disso, essa escolha mantém a consistência com estudos anteriores e com referências da literatura na área, facilitando a comparação dos resultados. Embora o Pascal (Pa) seja a unidade do Sistema Internacional (SI), a adoção do psi foi justificada pela praticidade experimental e pela necessidade de compatibilidade com os instrumentos utilizados.

No caso do parâmetro qualitativo, que representa a composição das misturas, o valor -1 simboliza uma amostra composta exclusivamente por bio óleo. Os valores médios dos parâmetros quantitativos são representados por 0, equivalentes a 400°C para a temperatura e 80 psi (0,55 MPa) para a pressão inicial de H<sub>2</sub>. No parâmetro qualitativo, o valor 0 refere-se à composição da mistura em proporção 50:50 de bio óleo e óleo alimentar usado.

Finalmente, os valores máximos dos parâmetros quantitativos são indicados pelo valor 1, correspondendo a 440°C para a temperatura e 160 psi (1,1 MPa) para a pressão inicial de H<sub>2</sub>. Para o parâmetro qualitativo, o valor 1 representa uma amostra composta exclusivamente por óleo alimentar usado.

Foi selecionado este modelo em vez do modelo completo de ensaios experimentais de modo a conservar o tempo disponível na obtenção dos resultados, focando no estudo dos vértices do cubo de DOE e do seu ponto central, sendo feitas 3 repetições do ponto central (ensaios 5,10 e 11) (0,0,0) de modo a verificar a sua repetibilidade e o ensaio 12, ponto (1,1,0), foi também realizado para efeitos de comparação de composição de fase líquida com os ensaios 9 e 4, sendo o número total de ensaios realizados 12.

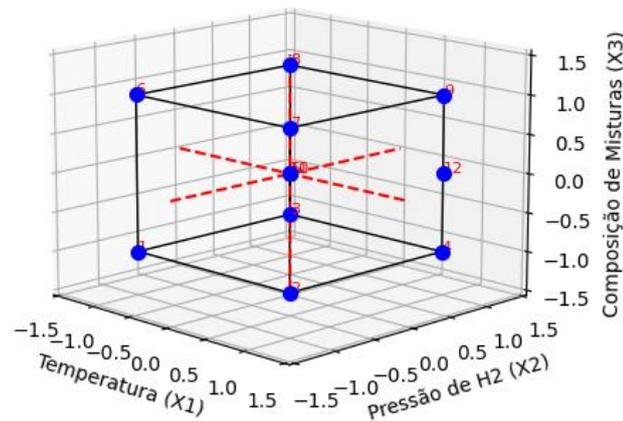


Figura 4.1 Modelo do desenho fatorial do presente estudo representado graficamente.

## 4.2 Modelação do desenho fatorial

A construção do modelo fatorial foi desenvolvida com base nos resultados obtidos dos ensaios experimentais, considerando como fatores de estudo de comparação as interações em relação aos seguintes parâmetros: produto gasoso (g), produto sólido (g) e fase orgânica (g). Para a fase orgânica, decidiu-se assumir os valores de rendimento de FO igual a 0 (g) nos ensaios 6 e 8 considerando que a quantidade de FO formada nestes ensaios foi desprezável, devido à baixa quantidade de produto líquido. Também se assumiu que a composição do líquido extraído do processo de separação do catalisador dos ensaios 7, 9 e dos ensaios de mistura pertencia à fase orgânica.

A seguinte equação (4.1) foi escolhida para o estudo das interações dos fatores usando os resultados experimentais obtidos, sendo a fórmula de cálculo para os rendimentos teóricos dos fatores de estudo para cada ensaio em todos os desenhos fatoriais apresentados no presente estudo.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2$$

Descrição dos termos da equação:

$X_1, X_2, X_3$ : Fatores individuais:

- $X_1$ : Temperatura
- $X_2$ : Pressão inicial de  $H_2$
- $X_3$ : Composição de misturas.

- $X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3, X_1X_2X_3$  : Coeficientes de interação, representando o efeito combinado entre os fatores.
- $X_1^2, X_2^2, X_3^2$ : Coeficientes quadráticos, relacionados aos efeitos não lineares de cada fator.
- $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}, b_{11}, b_{22}, b_{33}$  : Coeficientes de resposta que refletem o impacto de cada termo sobre a variável de resposta. (Leardi, 2009).

Após a determinação dos valores de rendimento teórico utilizados pela equação (4.1) para cada cenário, procedeu-se ao cálculo do erro quadrado associado, conforme representado pela equação (4.2). Subsequentemente, realizou-se o somatório dos erros quadrados ( $\Sigma(\text{Erro})^2$ ) de todos os ensaios, o qual fornece uma medida quantitativa da proximidade dos valores previstos teóricos obtidos pelo modelo e dos valores experimentais obtidos. Este somatório serve como indicador de precisão do modelo teórico onde valores mais baixos indicam ajustes mais eficientes e melhor capacidade preditiva do modelo. Em seguida com a ferramenta SOLVER do excel procurou-se calcular os valores dos coeficientes de maneira a minimizar o valor do  $(\Sigma(\text{Erro})^2)$  efetuando o método dos mínimos quadrados.

$$(\text{Erro})^2 = (\text{Valor teórico} - \text{Valor experimental})^2 \quad (4.2)$$

#### 4.2.1 Cenários de estudo

A análise foi estruturada em 5 modelos/cenários, estes modelos foram desenvolvidos com o objetivo de compreender quantitativamente o impacto dos diferentes componentes do modelo matemático. A escolha de cenários com diferentes níveis de complexidade permite isolar os efeitos principais no modelo mais simples, enquanto se adiciona gradualmente complexidade para avaliar se as interações ou não linearidades melhoram significativamente o ajuste dos dados experimentais.

Cada cenário está associado a um número de graus de liberdade (DOF residual), que são essenciais para validar o modelo estatisticamente. De acordo com Montgomery, (2017), o cálculo dos graus de liberdade segue a fórmula geral (4.3):

$$DOF \text{ Residual} = n - k \quad (4.3)$$

Onde:

- $n$  é o número total de observações (incluindo todas as repetições)
- $k$  é o número de parâmetros no modelo (coeficientes)

Os cenários estudados foram os seguintes:

1. Cenário de coeficientes individuais: Este modelo considera apenas os efeitos principais ( $b_0, b_1, b_2, b_3$ ), que correspondem às variáveis de temperatura, pressão inicial de  $H_2$  e composição da matéria-prima dos ensaios. Com 12 ensaios experimentais, sendo 3 repetições, o modelo possui 8 graus de liberdade residuais. Este cenário procura identificar se os fatores principais explicam a maior parte da variabilidade nos rendimentos dos fatores em estudo.
2. Cenário de coeficientes individuais + interações: Neste modelo, além dos efeitos principais, são adicionados os coeficientes de interação ( $b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}, b_{11}, b_{22}, b_{33}$ ). Esta inclusão aumenta a complexidade do modelo, reduzindo os graus de liberdade residuais para 4. Este cenário avalia se as interações entre os fatores principais têm impacto significativo no ajuste dos valores experimentais.

3. Cenário de coeficientes individuais+quadráticos: Este modelo incorpora termos quadráticos ( $b_{11}$ ,  $b_{22}$ ,  $b_{33}$ ) aos coeficientes principais, permitindo avaliar possíveis efeitos não lineares nos fatores estudados. Com isso, o número de graus de liberdade residuais é 5, ligeiramente superior ao cenário com interações. Este cenário explora como as variações extremas nos fatores impactam os rendimentos.
4. Cenário de 11 Coeficientes (sobreajuste): Este é o modelo mais complexo, incluindo todos os coeficientes possíveis (efeitos principais, interações e termos quadráticos). Apesar de se ajustar quase perfeitamente aos dados experimentais, possui apenas 1 grau de liberdade residual, limitando a sua capacidade preditiva para novos conjuntos de dados. Este cenário é usado principalmente como referência para identificar coeficientes menos influentes e guiar a simplificação em outros modelos.
5. Cenário de 8 Coeficientes: Este modelo otimizado é construído com base na análise do cenário de 11 coeficientes, removendo os 3 termos de menor impacto. Com 8 coeficientes mais relevantes, mantém a eficiência estatística com 4 graus de liberdade residuais, reduzindo o risco de sobreajuste e simplificando o modelo.

## 4.2.2 Rendimento de produto sólido

O estudo deste fator permite analisar a quantidade de rendimento de produto sólido gerado em cada ensaio, bem como identificar as interações que têm maior influência nos resultados. O produto sólido, predominantemente composto por coque, é formado a partir de derivados de lignina e da transformação de compostos oxigenados presentes tanto no bio óleo como no óleo alimentar usado. Este processo ocorre através de reações químicas, como ciclização, aromatização e condensação, que resultam na formação de hidrocarbonetos insaturados e compostos aromáticos com elevada massa molecular.

O impacto da formação de coque no processo é significativo, uma vez que este composto leva a desativação dos catalisadores. O coque deposita-se sobre os sítios ativos dos catalisadores, cobrindo-os e bloqueando os seus poros, o que reduz a atividade catalítica. Esta redução da atividade pode resultar numa diminuição do rendimento dos produtos desejados, como hidrocarbonetos saturados líquidos, comprometendo a eficiência global do processo. (Cheng et al, 2016).

### 4.2.2.1 Cenário de coeficientes individuais no factor rendimento de sólido

O cenário com coeficientes individuais, Tabela 4.2, representa o modelo mais simples do desenho experimental, onde só se considera os efeitos principais de cada factor no rendimento sólido.

Este modelo inclui os coeficientes,  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ , onde  $b_0 = 3,53$  é a média do rendimento sólido para o ponto central (0,0,0) e base do modelo que fornece o ponto de partida para avaliar como os outros fatores afetam os resultados. Os coeficientes  $b_1 = 0,31$  e  $b_2 = 0,30$  correspondentes aos fatores de temperatura e pressão inicial de  $H_2$  respetivamente, ambos apresentam valores positivos o que indica que o aumento da temperatura ou da pressão de estudo tende a aumentar o rendimento sólido, mas como apresentam valores absolutos tão baixos indicam que têm um impacto limitado na influência do rendimento sólido. Por outro lado, o coeficiente  $b_3 = -2,26$  referente ao fator de composição da amostra apresentou um impacto significativo apresentando um maior valor absoluto, este valor negativo indica que à medida que a composição da mistura tenha uma maior proporção de óleo alimentar usado, o rendimento de sólido diminui substancialmente, enquanto que uma maior proporção de bio óleo leva ao aumento do rendimento deste, portanto a composição da mistura é o fator dominante perante os coeficientes estudados.

Tabela 4.2- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais, fator de estudo: rendimento de produto sólido.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais						
b0	b1	b2	b3	Sólido (g)	Sólido teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	6,20	5,54	0,44
1	1	-1	-1	4,65	5,58	0,86
1	-1	1	-1	6,27	5,57	0,49
1	1	1	-1	4,49	5,61	1,25
1	0	0	0	3,82	3,32	0,25
1	-1	-1	1	0,01	1,03	1,03
1	1	-1	1	1,64	1,07	0,33
1	-1	1	1	0,00	1,06	1,12
1	1	1	1	1,92	1,10	0,67
1	0	0	0	4,02	3,32	0,49
1	0	0	0	3,53	3,32	0,05
1	1	1	0	3,30	3,36	0,00
3,53	0,31	0,30	-2,26	$\Sigma(\text{Erro})^2$		6,97

O somatório dos erros quadrados (6,97) como também o coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,8537$ ), Figura 4.2, são ferramentas complementares que permitem avaliar a precisão dos valores dos rendimentos dos fatores estudados de acordo com o modelo de desenho experimental, o valor de ( $R^2 = 0,8537$ ) indica que cerca de 85,37% da variabilidade total nos dados experimentais é explicada pelo modelo, embora o valor de correlação seja relativamente alto, 14,63% de variabilidade restantes não são explicados por esse modelo, essa lacuna é devida à não inserção dos coeficientes de interação ou dos efeitos quadráticos no modelo de estudo que não estão representados neste cenário.

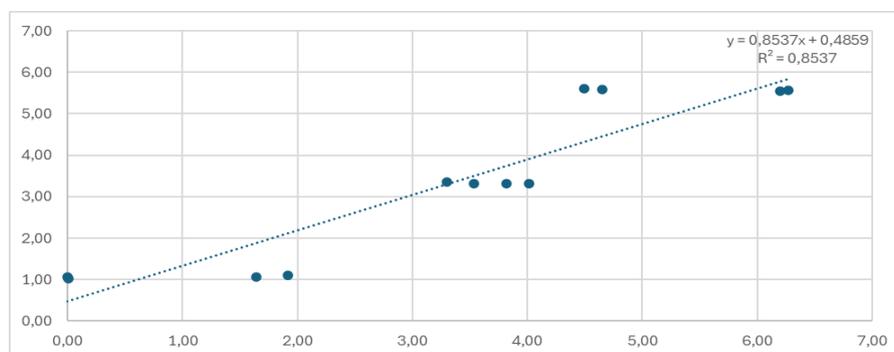


Figura 4.2- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais no fator de rendimento sólido.

#### 4.2.2.2 Cenário de coeficientes individuais + interações no fator de rendimento de sólido

No cenário de coeficientes individuais com inclusão de interações, Tabela 4.3, foi analisada a contribuição dos coeficientes de interação no modelo do desenho fatorial. Entre os coeficientes individuais, o  $b_3$  continua a ser o termo com o maior impacto no rendimento do produto sólido. Relativamente aos coeficientes de interação, destaca-se o  $b_{13}$ , com um valor de 0,86, indicando que a interação entre a temperatura e a composição tem um impacto relevante no modelo em estudo.

Tabela 4.3- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + coeficientes de interação, fator de estudo: rendimento de produto sólido.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + interações										
b0	b1	b2	b3	b12	b13	b23	b123	Sólido (g)	Sólido teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	6,18	6,36	0,03
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	4,65	4,83	0,03
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	6,27	6,45	0,03
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	4,49	4,64	0,02
1	0	0	0	0	0	0	0	3,82	3,32	0,25
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,01	0,19	0,03
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1,64	1,82	0,03
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,00	0,18	0,03
1	1	1	1	1	1	1	1	1,92	2,07	0,02
1	0	0	0	0	0	0	0	4,02	3,32	0,49
1	0	0	0	0	0	0	0	3,53	3,32	0,05
1	1	1	0	1	0	0	0	3,30	3,36	0,00
3,32	0,02	0,02	-2,25	0,00	0,86	0,04	0,07	$\Sigma(\text{Erro})^2$		1,03

Por outro lado, os coeficientes de interação,  $b_{12}$ ,  $b_{23}$ ,  $b_{123}$  apresentam valores absolutos significativamente mais baixos, de 0,00, 0,04, 0,07, respetivamente. Estes valores indicam uma influência reduzida destas interações no rendimento de sólido.

A adição dos coeficientes de interação melhorou a capacidade explicativa do modelo, a soma dos erros quadrados deu um valor menor que o do cenário de coeficientes individuais ( $\Sigma(\text{Erro})^2 = 1,03$ ). O coeficiente de correlação ( $R^2=0,9784$ ) indica que 97,84% da variabilidade total nos dados experimentais é explicada pelo modelo, Figura 4.3, este valor reflete um ajuste positivo em relação ao cenário de coeficientes individuais ( $R^2=0,8537$ ).

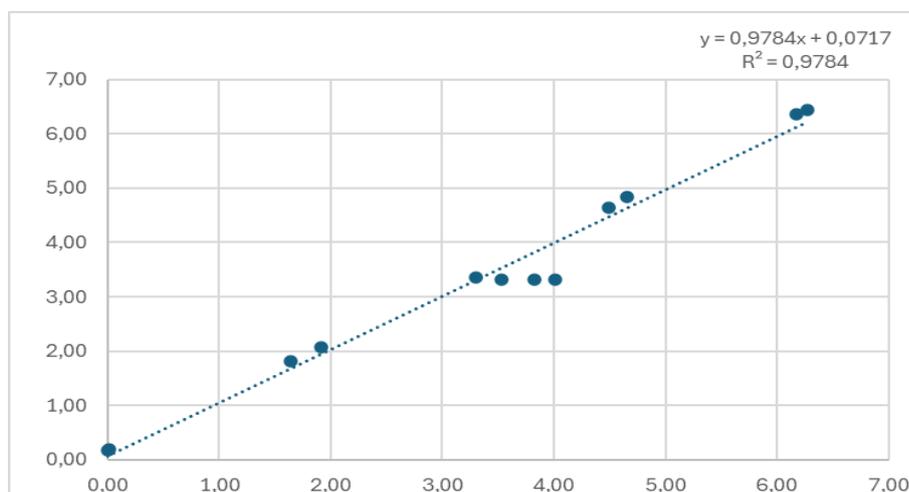


Figura 4.3- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + interação no fator de rendimento sólido.

#### 4.2.2.3 Cenário de coeficientes individuais + quadráticos no fator de rendimento de sólido

Procurou-se analisar o cenário de coeficientes individuais com inclusão de coeficientes quadráticos, Tabela 4.4, onde observamos os seguintes valores para  $b_{11} = -0,27$ ,  $b_{22} = -0,27$ ,  $b_{33} = -0,10$  respetivamente. Um coeficiente quadrático negativo indica que o efeito da temperatura não é linear, existe um ponto em que o aumento da temperatura deixa de ter impacto positivo no rendimento de produto sólido, e começa a reduzir o rendimento deste, o  $b_{22}$  é semelhante ao termo quadrático da temperatura, existindo um certo ponto em que o aumento excessivo de pressão inicial de  $H_2$  leva à diminuição de rendimento de produto sólido, já no  $b_{33}$  o termo quadrático é ainda mais pequeno, mas

negativo, sugerindo que o impacto da composição é maior em níveis extremos, quando  $X_3 = \pm 1$  do que próximo do ponto central.

Tabela 4.4-Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + coeficientes quadráticos para o fator rendimento de produto sólido.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + quadráticos									
b0	b1	b2	b3	b11	b22	b33	Sólido (g)	Sólido teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	6,18	5,34	0,70
1	1	-1	-1	1	1	1	4,65	5,41	0,57
1	-1	1	-1	1	1	1	6,27	5,39	0,77
1	1	1	-1	1	1	1	4,49	5,45	0,92
1	0	0	0	0	0	0	3,82	3,79	0,00
1	-1	-1	1	1	1	1	0,01	0,84	0,68
1	1	-1	1	1	1	1	1,64	0,90	0,55
1	-1	1	1	1	1	1	0,00	0,89	0,79
1	1	1	1	1	1	1	1,92	0,95	0,94
1	0	0	0	0	0	0	4,02	3,79	0,05
1	0	0	0	0	0	0	3,53	3,79	0,07
1	1	1	0	1	1	0	3,30	3,30	0,00
3,79	0,03	0,02	-2,25	-0,27	-0,27	-0,10	$\Sigma(\text{Erro})^2$		6,04

Quanto ao somatório dos erros quadrados, comparado com os cenários dos coeficientes individuais e dos coeficientes individuais + interações, o presente cenário apresenta uma ligeira melhoria comparado com o cenário dos coeficientes individuais, mas este ajuste, Figura 4.4, já não é tão eficiente como no cenário de coeficientes individuais + interações, isto sugere que para este conjunto de dados, os coeficientes de interação explicam melhor o rendimento de sólido do que os efeitos quadráticos.

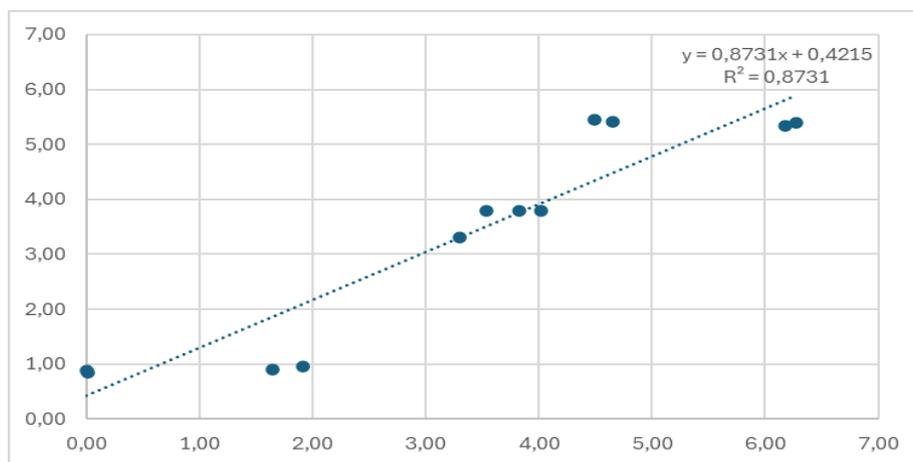


Figura 4.4- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + quadráticos no fator rendimento sólido.

#### 4.2.2.4 Cenário de 11 coeficientes ou de sobreajuste para o fator de rendimento do produto sólido

O cenário de 11 coeficientes, Tabela 4.5, pode ser descrito como um cenário de sobreajuste, pois este inclui todos os coeficientes possíveis no modelo - efeitos principais, interação e termos quadráticos, este ajusta-se quase perfeitamente aos dados experimentais como evidenciado pela soma dos erros quadrados ( $\Sigma(\text{Erro})^2=0,12$ ). No entanto com apenas 1 grau de liberdade residual, este modelo é altamente ajustado ao conjunto dos dados, apresentado o valor de coeficiente de correlação de 0,996, Figura 4,5, acabando por perder capacidade preditiva do modelo face a novos conjuntos de dados experimentais.

Tabela 4.5- Modelo de desenho fatorial, cenário de 11 coeficientes (sobreajuste) para o fator rendimento de produto sólido.

Modelo do desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes													
b0	b1	b2	b3	b12	b13	b23	b123	b11	b22	b33	Sólido (g)	Sólido teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	6,18	6,18	0,00
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	4,65	4,65	0,00
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	6,27	6,27	0,00
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	4,49	4,49	0,00
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,82	3,79	0,00
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	0,01	0,01	0,00
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1,64	1,64	0,00
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	0,00	0,00	0,00
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,92	1,92	0,00
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,02	3,79	0,05
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,53	3,79	0,07
1	1	1	0	1	0	0	0	1	1	0	3,30	3,30	0,00
3,79	0,03	0,02	-2,25	0,00	0,86	0,04	0,07	-0,28	-0,28	-0,09	$\Sigma(\text{Erro})^2$		0,12

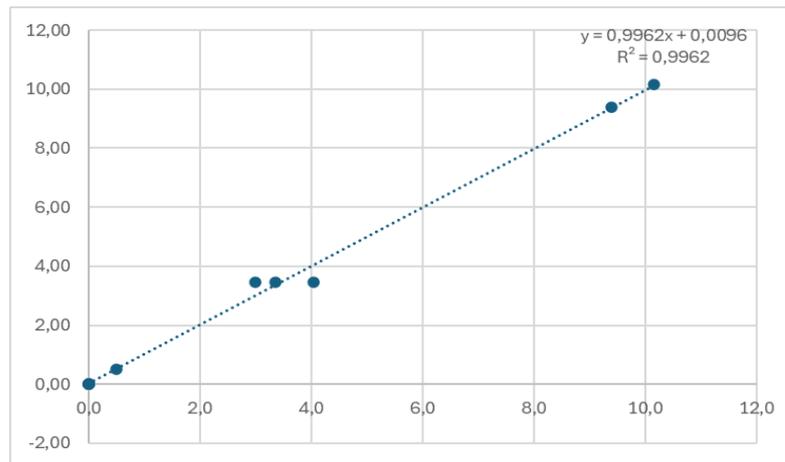


Figura 4.5- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes no fator de rendimento sólido.

A análise deste cenário permitiu identificar que os coeficientes  $b_{12} = 0,00$ ,  $b_1 = 0,03$  e  $b_2 = 0,02$  têm uma influência reduzida no rendimento do produto sólido. Tendo em conta que estes parâmetros contribuem de forma insignificante para a variabilidade dos resultados, a sua exclusão conduz a uma simplificação do modelo e minimiza o risco de sobreajuste, sem comprometer de forma significativa a capacidade preditiva. Pelo contrário, a remoção dos coeficientes de maior peso implicaria eliminar os elementos que exercem o maior impacto na resposta, o que, conseqüentemente, prejudicaria a acurácia e a interpretabilidade do modelo. Assim, na construção do cenário de 8 coeficientes, foram mantidos apenas os parâmetros de maior influência, permitindo uma abordagem estatística mais robusta e eficiente para a previsão do rendimento do produto sólido.

#### 4.2.2.5 Construção do cenário de 8 coeficientes a partir do cenário de 11 coeficientes para o fator de rendimento de produto sólido.

O cenário de 8 coeficientes, Tabela 4.6, representa um compromisso ideal, preservando os coeficientes mais relevantes identificados no cenário de 11 coeficientes, enquanto reduz o risco de sobreajuste garantindo uma maior eficiência estatística, representando assim uma simplificação otimizada do modelo apresentando o valor mais reduzido de somatório de erros quadrados  $\Sigma(\text{Erro})^2 = 0,13$ .

Na Figura 4.6, é possível observar um coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,997$ ) que indica um ajuste quase perfeito entre os valores teóricos e os valores experimentais, apresentando um maior valor em comparação com os cenários anteriores.

Tabela 4.6- Modelo de desenho fatorial, cenário de 8 coeficientes para o fator rendimento de produto sólido.

Modelo do desenho fatorial: cenário de 8 coeficientes									
b0	b3	b13	b23	b123	b11	b33	Sólido (g)	Sólido teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	1	1	-1	1	1,00	6,18	6,23	0,00
1	-1	-1	1	1	1	1,00	4,65	4,65	0,00
1	-1	1	-1	1	1	1,00	6,27	6,28	0,00
1	-1	-1	-1	-1	1	1,00	4,49	4,43	0,00
1	0	0	0	0	0	0,00	3,82	3,79	0,00
1	1	-1	-1	1	1	1,00	0,01	0,06	0,00
1	1	1	-1	-1	1	1,00	1,64	1,64	0,00
1	1	-1	1	-1	1	1,00	0,00	0,01	0,00
1	1	1	1	1	1	1,00	1,92	1,86	0,00
1	0	0	0	0	0	0,00	4,02	3,79	0,05
1	0	0	0	0	0	0,00	3,53	3,79	0,07
1	0	0	0	0	1	0,00	3,30	3,30	0,00
3,79	-2,25	0,86	0,04	0,07	-0,25	-0,15	$\Sigma(\text{Erro})^2$		0,13

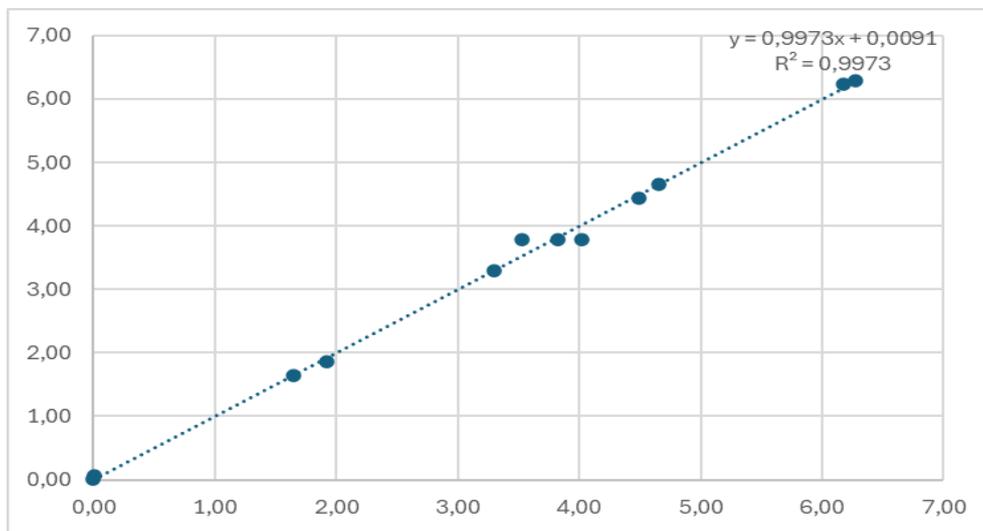


Figura 4.6- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 8 coeficientes no fator de rendimento sólido.

### 4.2.3 Rendimento de produto gasoso

O estudo do rendimento gasoso no processo de HDO permite compreender como cada parâmetro (temperatura, pressão inicial de H<sub>2</sub> e composição da mistura) afeta diretamente os mecanismos de formação de produto gasoso. Além disso ao correlacionar os valores experimentais com modelos teóricos é possível identificar condições ótimas que minimizam perdas de carbono no excesso de produção de gás e maximizam o rendimento dos produtos líquidos desejados.

#### 4.2.3.1 Cenário de coeficientes individuais no fator rendimento de produto gasoso

A análise do cenário de coeficientes individuais representado na Tabela 4.7, leva-nos a deduzir que entre os coeficientes individuais em estudo o que apresenta ter maior impacto é o b<sub>1</sub>, apresentando o maior valor absoluto com 1,76, de seguida o fator b<sub>2</sub> = 0,57, este valor embora menor que o valor de b<sub>1</sub> também tem um efeito positivo no aumento do rendimento de produto gasoso, por fim o coeficiente individual com menos impacto é o b<sub>3</sub> de composição de misturas, com o valor absoluto de -0,01 tendo um impacto negligenciável comparado com os restantes coeficientes.

Tabela 4.7- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais, fator de estudo: rendimento de produto gasoso.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais						
b0	b1	b2	b3	Gás (g)	Gás teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1,04	1,03	0,00
1	1	-1	-1	3,79	4,66	0,75
1	-1	1	-1	2,62	2,28	0,11
1	1	1	-1	5,26	5,91	0,42
1	0	0	0	4,31	3,46	0,73
1	-1	-1	1	0,00	1,01	1,02
1	1	-1	1	5,28	4,63	0,43
1	-1	1	1	1,71	2,26	0,30
1	1	1	1	5,61	5,88	0,07
1	0	0	0	4,22	3,46	0,58
1	0	0	0	4,27	3,46	0,66
1	1	1	0	5,81	5,89	0,01
3,42	1,76	0,57	-0,01	Σ(Erro) <sup>2</sup>		5,07

O somatório dos erros quadrados (5,07) e o valor do coeficiente de determinação ( $R^2= 0,872$ ), Figura 4.7, indicam que o modelo de coeficientes individuais apresenta um ajuste razoável na previsão de valores de rendimento do fator de estudo, explicando cerca de 87,2% da variabilidade dos valores experimentais de rendimento de gás deixando cerca de 13% de variabilidade restante não considerada por este modelo, isto devido à não inserção dos coeficientes de interação e dos efeitos quadráticos no modelo de estudo.

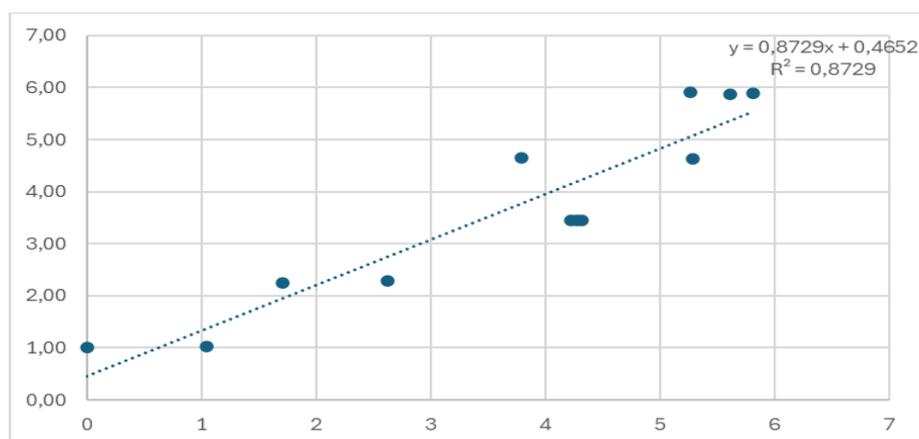


Figura 4.7- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais no fator de rendimento produto gasoso.

Observa-se uma ligeira dispersão na Figura 4.7, em torno da linha de regressão, especialmente nos ensaios com rendimentos baixos (ensaio 6; gás=0,00g) e altos (ensaio 9; gás=5,51 g). Esta dispersão reforça a necessidade do estudo da adição dos coeficientes de interação ou quadráticos ao modelo teórico.

#### 4.2.3.2 Cenário de coeficientes individuais + interações no fator de rendimento de produto gasoso

No cenário de coeficientes individuais com inclusão de interações, Tabela 4.8, analisou-se a contribuição dos coeficientes de interação no modelo do desenho fatorial. Entre os coeficientes individuais, destaca-se o  $b_1$ , relacionado com a temperatura, com um valor de 1,83, indicando que este fator tem o maior impacto no rendimento do produto gasoso. O coeficiente  $b_2$ , associado à pressão inicial de  $H_2$ , apresenta um valor de 0,64, mostrando um efeito positivo, embora menos significativo que o anterior. O coeficiente  $b_3$ , referente à composição da mistura, apresenta um impacto mínimo com um valor de -0,01.

Relativamente aos coeficientes de interação, o  $b_{13}$  foi o mais relevante, com um valor de 0,47, sugerindo que a interação entre a temperatura e a composição da amostra influencia consideravelmente o rendimento do produto gasoso. Por outro lado, os coeficientes de interação  $b_{12}$ ,  $b_{23}$  e  $b_{123}$  apresentaram valores absolutos significativamente mais baixos, de -0,18, -0,13 e -0,16, respetivamente, indicando que estas interações possuem uma influência reduzida no modelo.

Tabela 4.8- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + interações para o fator rendimento de produto gasoso.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + interações										
b0	b1	b2	b3	b12	b13	b23	b123	Gás (g)	Gás teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1,04	1,34	0,09
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	3,79	4,09	0,09
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	2,62	2,92	0,09
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	5,26	5,58	0,11
1	0	0	0	0	0	0	0	4,31	3,47	0,71
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,00	0,30	0,09
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	5,28	5,58	0,09
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1,71	2,01	0,09
1	1	1	1	1	1	1	1	5,61	5,94	0,11
1	0	0	0	0	0	0	0	4,22	3,47	0,56
1	0	0	0	0	0	0	0	4,27	3,47	0,64
1	1	1	0	1	0	0	0	5,81	5,76	0,00
3,47	1,83	0,64	-0,01	-0,18	0,47	-0,13	-0,16	$\Sigma(\text{Erro})^2$		2,66

A inclusão dos coeficientes de interação resultou numa melhoria significativa na capacidade explicativa do modelo, evidenciada pela redução do somatório dos erros quadrados  $(\text{Erro})^2=2,66$  em comparação com o cenário de coeficientes individuais  $(\text{Erro})^2=5,07$ . Além disso, o coeficiente de determinação ( $R^2=0,9334$ ) indica que 93,34% da variabilidade total nos dados experimentais é explicada pelo modelo, Figura 4.8.

Este valor reflete um ajuste consideravelmente melhor em relação ao cenário de coeficientes individuais ( $R^2=0,872$ ), destacando o impacto positivo da inclusão de interações na explicação do rendimento de produto gasoso.

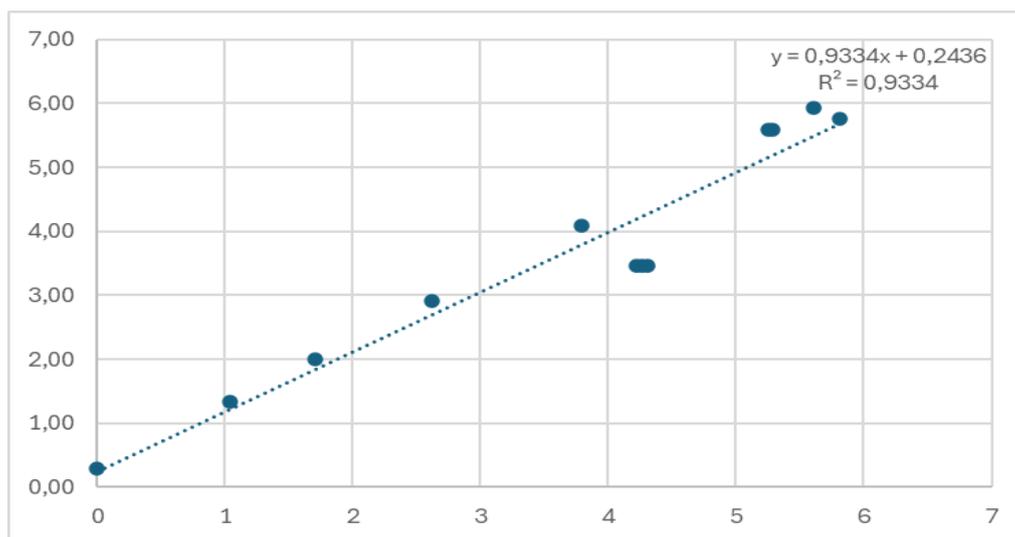


Figura 4.8- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + interação no fator de rendimento produto gasoso.

#### 4.2.3.3 Cenário de coeficientes individuais + quadráticos no fator de rendimento de produto gasoso

A adição dos coeficientes individuais, Tabela 4.9, com os termos quadráticos ( $b_{11}, b_{22}, b_{33}$ ) permitiu analisar o seus impactos no modelo de desenho fatorial, observando que os coeficientes  $b_{11}$  e  $b_{22}$

apresentam o valor de -0,46, ambos tem um efeito quadrático moderado no rendimento de produto gasoso, sugerindo que aumentos excessivos tanto de temperatura como de pressão inicial de H<sub>2</sub> podem ter comportamentos limitantes ou adversos, enquanto que para o coeficiente b<sub>33</sub>=-0,19 revela ter um menor impacto quadrático no rendimento de gás.

Tabela 4.9- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + quadráticos para o fator rendimento de produto gasoso.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + quadráticos									
b0	b1	b2	b3	b11	b22	b33	Gás (g)	Gás teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	1,04	0,72	0,10
1	1	-1	-1	1	1	1	3,79	4,37	0,33
1	-1	1	-1	1	1	1	2,62	1,99	0,39
1	1	1	-1	1	1	1	5,26	5,63	0,14
1	0	0	0	0	0	0	4,31	4,27	0,00
1	-1	-1	1	1	1	1	0,00	0,69	0,48
1	1	-1	1	1	1	1	5,28	4,34	0,89
1	-1	1	1	1	1	1	1,71	1,96	0,07
1	1	1	1	1	1	1	5,61	5,61	0,00
1	0	0	0	0	0	0	4,22	4,27	0,00
1	0	0	0	0	0	0	4,27	4,27	0,00
1	1	1	0	1	1	0	5,81	5,81	0,00
4,27	1,82	0,63	-0,01	-0,46	-0,46	-0,19	$\Sigma(\text{Erro})^2$		2,41

Quanto ao somatório dos erros quadrados (Erro)<sup>2</sup>=2,41, este cenário apresenta uma melhoria significativa em comparação com o cenário de coeficientes individuais (Erro)<sup>2</sup>=5,07, refletindo um ajuste mais eficiente aos dados experimentais como também para o cenário coeficientes individuais + interações (Erro)<sup>2</sup>=2,66, sugerindo que, para este conjunto de dados, os efeitos quadráticos explicam melhor o rendimento de gás do que a interação entre os coeficientes.

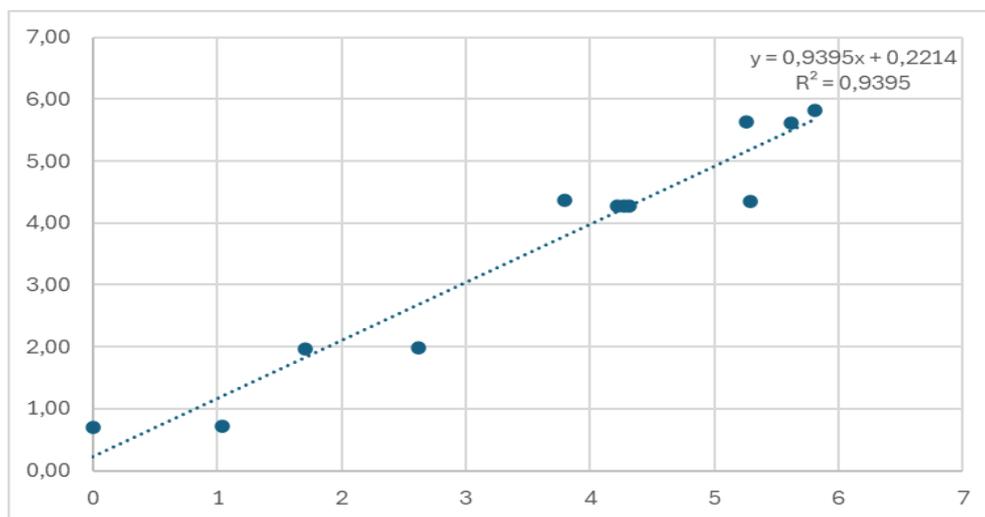


Figura 4.9- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + quadráticos no fator de rendimento produto gasoso.

#### 4.2.3.4 Cenário de 11 coeficientes para o fator de rendimento de produto gasoso

O cenário de 11 coeficientes, Tabela 4.10, pode ser descrito como um cenário de sobreajuste, pois inclui todos os coeficientes possíveis no modelo - efeitos principais, interações e termos quadráticos. Este modelo ajusta-se quase perfeitamente aos dados experimentais, como evidenciado pela sua soma dos erros quadrados  $\Sigma(\text{Erro})^2 = 0,00$ . Contudo, devido ao facto de apresentar apenas 1 grau de liberdade

residual, este modelo torna-se excessivamente ajustado ao conjunto de dados utilizados, comprometendo a sua capacidade preditiva, especialmente para novos conjuntos de dados experimentais como se pode observar pelo valor de  $R^2$  na Figura 4.10.

Tabela 4.10- Modelo de desenho fatorial, cenário de 11 coeficientes para o fator rendimento de produto gasoso.

Modelo do desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes														
b0	b1	b2	b3	b12	b13	b23	b123	b11	b22	b33	Gás (g)	Gás teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>	
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1,04	1,04	0,00	
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	3,79	3,79	0,00	
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	2,62	2,62	0,00	
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	5,26	5,26	0,00	
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,31	4,27	0,00	
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	0,00	0,00	0,00	
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	5,28	5,28	0,00	
1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1,71	1,71	0,00	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5,61	5,61	0,00	
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,22	4,27	0,00	
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,27	4,27	0,00	
1	1	1	0	1	0	0	0	1	1	0	5,81	5,81	0,00	
4,27	1,82	0,63	-0,01	-0,19	0,47	-0,13	-0,16	-0,36	-0,36	-0,37	$\Sigma(\text{Erro})^2$		0,00	

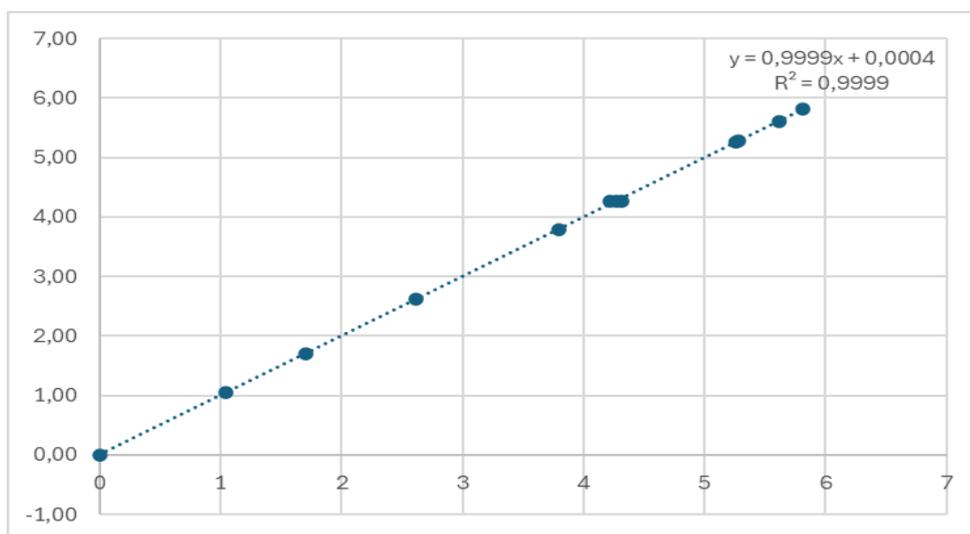


Figura 4.10- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes no fator de rendimento produto gasoso.

#### 4.2.3.5 Construção do cenário de 8 coeficientes para o fator de rendimento gasoso

A análise do cenário de 11 coeficientes, permitiu identificar os coeficientes menos influentes no rendimento de produto gasoso, sendo estes  $b_{23} = -0,13$ ,  $b_{123} = -0,16$  e  $b_{22} = -0,36$ . Tendo em conta que estes parâmetros contribuem de forma insignificante para a variabilidade dos resultados, a sua exclusão conduz a uma simplificação do modelo e minimiza o risco de sobreajuste, sem comprometer de forma significativa a capacidade preditiva. Pelo contrário, a remoção dos coeficientes de maior peso implicaria eliminar os elementos que exercem o maior impacto na resposta, o que, conseqüentemente, prejudicaria a acurácia e a interpretabilidade do modelo. Assim, na construção do cenário de 8 coeficientes, foram mantidos apenas os parâmetros de maior influência, permitindo uma abordagem estatística mais robusta e eficiente para a previsão do rendimento do produto gasoso. Tabela 4.11.

Tabela 4.11- Modelo de desenho fatorial, cenário de 8 coeficientes para o fator rendimento de produto gasoso.

Modelo do desenho fatorial: cenário de 8 coeficientes										
b0	b1	b2	b12	b13	b11	b22	b33	Gás (g)	Gás teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	1	1	1	1	1	1,04	1,00	0,00
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	3,79	4,06	0,07
1	-1	1	-1	1	1	1	1	2,62	2,64	0,00
1	1	1	1	-1	1	1	1	5,26	4,96	0,09
1	0	0	0	0	0	0	0	4,31	4,27	0,00
1	-1	-1	1	-1	1	1	1	0,00	0,05	0,00
1	1	-1	-1	1	1	1	1	5,28	5,01	0,07
1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1,71	1,69	0,00
1	1	1	1	1	1	1	1	5,61	5,91	0,09
1	0	0	0	0	0	0	0	4,22	4,27	0,00
1	0	0	0	0	0	0	0	4,27	4,27	0,00
1	1	1	1	0	1	1	0	5,81	5,81	0,00
4,27	1,82	0,63	-0,19	0,47	-0,36	-0,36	-0,37	$\Sigma(\text{Erro})^2$		0,33

Este modelo proporciona uma maior eficiência estatística e simplicidade otimizada, apresentando um valor reduzido de soma dos erros quadrados  $\Sigma(\text{Erro})^2 = 0,33$ .

Na Figura 4.11, observa-se um coeficiente de determinação ( $R^2=0,9916$ ), que indica um ajuste quase perfeito entre os valores teóricos e experimentais. Este valor destaca a elevada capacidade explicativa do modelo e representa uma melhoria em relação aos cenários anteriores, reforçando a eficácia do modelo com 8 coeficientes para prever o rendimento de produto gasoso.

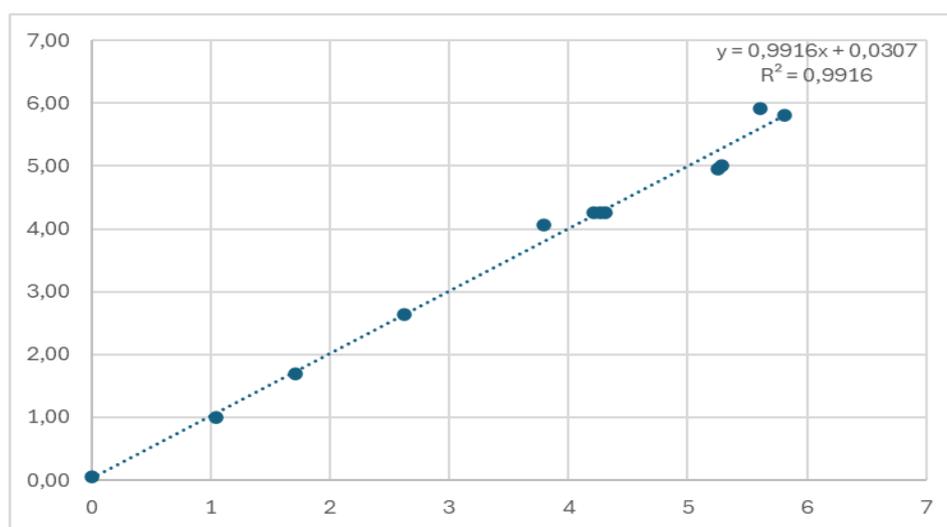


Figura 4.11 - Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 8 coeficientes no fator de rendimento produto gasoso.

#### 4.2.4 Rendimento da fase orgânica

O estudo do rendimento de FO é crucial, o rendimento deste está diretamente relacionado à qualidade e eficiência do processo, dado que a FO é composta por hidrocarbonetos saturados, que são o produto desejável na produção de biocombustíveis líquidos.

Estudos anteriores indicam que a otimização do rendimento da FO exige uma análise detalhada das interações entre os parâmetros do processo. Por exemplo, temperaturas moderadas podem favorecer a reação de hidrogenação de compostos insaturados e a formação de hidrocarbonetos saturados, enquanto temperaturas muito altas podem promover reações de craqueamento, reduzindo o rendimento líquido da FO. A pressão inicial de  $H_2$  também é um fator importante, garantindo a disponibilidade de hidrogénio na reação para obter uma maior eficiência na remoção de oxigénio através de reações secundárias.

Neste estudo, o fator de rendimento da FO será analisado em diferentes cenários do modelo de desenho fatorial, desde coeficientes individuais até modelos que incluem interações e termos quadráticos. Esta análise busca identificar os parâmetros mais influentes no rendimento da FO, bem como avaliar a precisão e robustez dos modelos.

##### 4.2.4.1 *Cenário de coeficientes individuais no factor rendimento de FO*

O cenário com coeficientes individuais, Tabela 4.12, representa o modelo mais simples do desenho experimental, considerando apenas os efeitos principais de cada fator no rendimento da fase orgânica (FO). Este modelo inclui os coeficientes individuais  $b_1, b_2, b_3$ .

Os coeficientes  $b_1=2,44$  e  $b_2=-0,40$ , que correspondem aos fatores de temperatura e pressão inicial de  $H_2$ , respetivamente, apresentam contribuições distintas. O coeficiente  $b_1$  positivo indica que o aumento da temperatura tem um impacto favorável no rendimento de FO, promovendo reações de desoxigenação que favorecem a formação de hidrocarbonetos líquidos. Por outro lado, o coeficiente  $b_2$  negativo sugere que pressões iniciais mais elevadas de  $H_2$  tendem a reduzir o rendimento de FO.

O coeficiente  $b_3=2,93$ , referente ao fator de composição da mistura, destacou-se como o fator que possui maior impacto neste cenário, apresentando o maior valor absoluto entre os coeficientes estudados. O sinal positivo deste coeficiente indica que uma maior proporção de óleo alimentar usado na mistura favorece o aumento do rendimento de FO, enquanto uma maior proporção de bio óleo reduz significativamente o rendimento. Este resultado é consistente com a composição química do óleo alimentar usado, que é rico em ácidos gordos, mais propensos à formação de hidrocarbonetos líquidos sob condições de hidrogenação.

Portanto, o modelo sugere que, no cenário de coeficientes individuais, a composição da mistura  $b_3$  é o fator dominante no rendimento de FO, enquanto a temperatura  $b_1$  desempenha um papel secundário, mas relevante. Por outro lado, o coeficiente  $b_2$  apresenta um impacto limitado e negativo, indicando que ajustes na pressão podem ser necessários para otimizar o processo.

Tabela 4.12- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais para o fator rendimento de FO.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais						
b0	b1	b2	b3	FO (g)	FO teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	0,00	-1,52	2,32
1	1	-1	-1	0,00	3,98	15,85
1	-1	1	-1	0,00	-1,70	2,88
1	1	1	-1	0,00	3,81	14,49
1	0	0	0	8,13	4,07	16,45
1	-1	-1	1	0,00	4,34	18,81
1	1	-1	1	11,36	9,84	2,30
1	-1	1	1	0,00	4,16	17,33
1	1	1	1	12,08	9,67	5,84
1	0	0	0	6,48	4,07	5,82
1	0	0	0	8,17	4,07	16,77
1	1	1	0	5,31	6,74	2,03
3,84	2,44	-0,40	2,93	$\Sigma(\text{Erro})^2$		120,88

O somatório elevado de erros quadrados ( $\Sigma(\text{Erro})^2=120,88$  e o valor de  $R^2=0,59$  neste cenário reflete limitações na capacidade do modelo de descrever completamente o comportamento experimental.

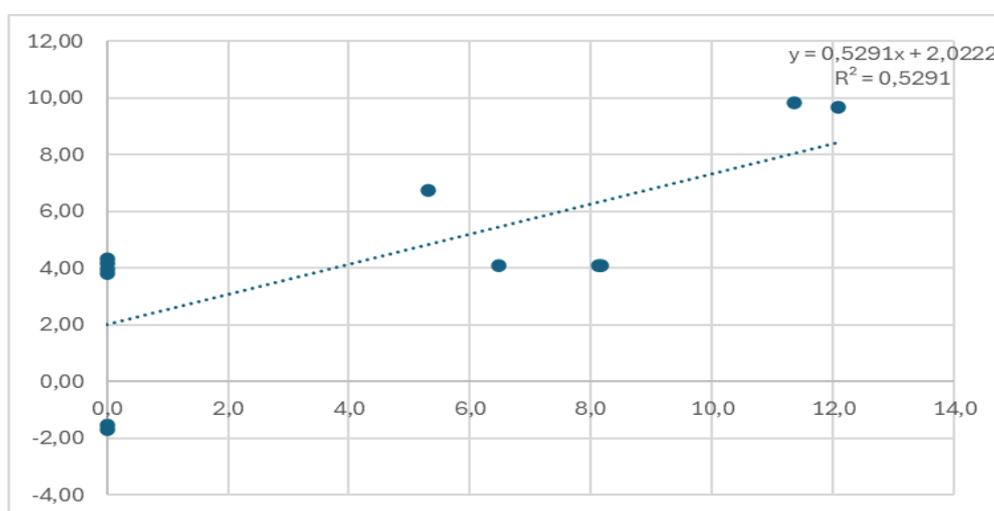


Figura 4.12- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais para o fator de rendimento FO.

#### 4.2.4.2 Cenário de coeficientes individuais + interações no fator de rendimento de FO

No cenário de coeficientes individuais com a inclusão de interações, Tabela 4.13, foi analisada a contribuição dos coeficientes de interação no modelo do rendimento de fase orgânica. Entre os coeficientes individuais, o  $b_3$ , associado à composição da mistura, manteve-se como o fator com maior impacto no rendimento de FO, com valor positivo de 2,93. No que diz respeito aos coeficientes de interação, o mais relevante foi o  $b_{13}$  com o valor de 2,93, o qual reflete a interação entre a temperatura e a composição da amostra. Este resultado sugere uma influência significativa no rendimento de FO. Em contrapartida, os coeficientes  $b_{12}$ ,  $b_{23}$  e  $b_{123}$  apresentaram valores absolutos muito reduzidos (-0,08, -0,08 e 0,09) respectivamente, indicando que estas interações possuem uma contribuição pouco significativa para o modelo.

A inclusão dos coeficientes de interação melhorou a capacidade de explicação do modelo em comparação com o cenário de coeficientes individuais. A soma dos erros quadrados ( $\Sigma(\text{Erro})^2 = 52,03$ ) revelou uma redução em relação ao cenário anterior ( $\Sigma(\text{Erro})^2 = 120,88$ ) demonstrando que a adição de

interações proporciona uma melhor aproximação entre os valores experimentais e os teóricos. Adicionalmente, o coeficiente de determinação ( $R^2=0,7973$ ) indica que 79,73% da variabilidade nos dados experimentais é explicada pelo modelo, representando uma melhoria face ao cenário de coeficientes individuais ( $R^2=0,529$ ).

Este cenário evidencia que a consideração das interações entre fatores, especialmente a interação temperatura-composição ( $b_{13}$ ), enriquece a compreensão dos parâmetros que afetam o rendimento de FO.

Tabela 4.13- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + interação para o fator rendimento de FO.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + interações										
b0	b1	b2	b3	b12	b13	b23	b123	FO (g)	FO teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,00	1,32	1,74
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,00	1,32	1,74
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,00	1,32	1,74
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,00	0,64	0,40
1	0	0	0	0	0	0	0	8,13	4,08	16,41
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,00	1,32	1,74
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	11,36	12,67	1,74
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,00	1,32	1,74
1	1	1	1	1	1	1	1	12,08	12,72	0,40
1	0	0	0	0	0	0	0	6,48	4,08	5,79
1	0	0	0	0	0	0	0	8,17	4,08	16,72
1	1	1	0	1	0	0	0	5,31	6,68	1,87
4,08	2,76	-0,08	2,93	-0,08	2,93	0,09	0,09	$\Sigma(\text{Erro})^2$		52,03

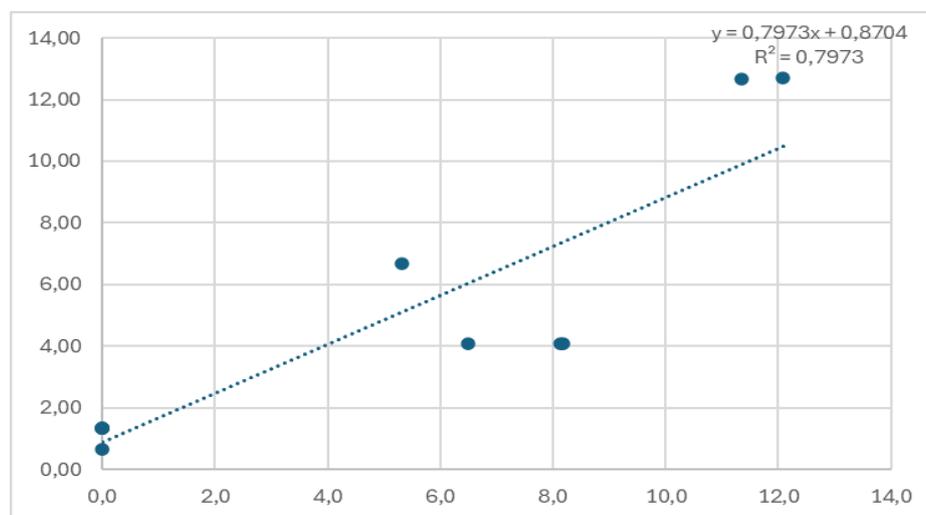


Figura 4.13- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais e interação para o fator de rendimento FO.

#### 4.2.4.3 Cenário de coeficientes individuais + quadráticos no fator de rendimento de FO

No cenário de coeficientes individuais com inclusão de termos quadráticos, Tabela 4.14, foram analisados os coeficientes quadráticos  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{33}$ , cujos valores foram determinados como -2,65, -2,65 e 0,64, respetivamente. O coeficiente  $b_{11}$  negativo sugere que o efeito da temperatura no rendimento de FO não é linear, indicando que, após certo ponto, o aumento da temperatura deixa de melhorar o rendimento e passa a reduzi-lo. O comportamento semelhante é observado no coeficiente  $b_{22}$ , onde a pressão inicial de  $H_2$ , ao atingir valores elevados, também se torna prejudicial ao rendimento de FO,

refletindo um comportamento não linear deste fator. Já o coeficiente  $b_{33}$ , com valor positivo e menor magnitude, indica que o impacto da composição é menos relevante no modelo quadrático.

Tabela 4.14- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes individuais + quadráticos para o fator rendimento de FO.

Modelo do desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais + quadráticos									
b0	b1	b2	b3	b11	b22	b33	FO (g)	FO teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	0,00	-3,02	9,12
1	1	-1	-1	1	1	1	0,00	2,84	8,06
1	-1	1	-1	1	1	1	0,00	-2,84	8,06
1	1	1	-1	1	1	1	0,00	3,02	9,12
1	0	0	0	0	0	0	8,13	7,59	0,29
1	-1	-1	1	1	1	1	0,00	2,84	8,06
1	1	-1	1	1	1	1	11,36	8,70	7,06
1	-1	1	1	1	1	1	0,00	3,02	9,12
1	1	1	1	1	1	1	12,08	8,88	10,25
1	0	0	0	0	0	0	6,48	7,59	1,23
1	0	0	0	0	0	0	8,17	7,59	0,33
1	1	1	0	1	1	0	5,31	5,31	0,00
7,59	2,93	0,09	2,93	-2,65	-2,65	0,64	$\Sigma(\text{Erro})^2$		2,41

No que diz respeito ao somatório dos erros quadrados ( $\Sigma(\text{Erro}^2) = 2,41$ ), este cenário apresenta uma melhoria significativa em relação ao cenário de coeficientes individuais ( $\text{Erro}^2 = 120,88$ ), como também do cenário de coeficientes individuais + interações ( $\text{Erro}^2 = 52,03$ ). Este resultado sugere que, para o rendimento de FO, os efeitos quadráticos são mais relevantes que as interações entre coeficientes.

Quanto ao coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,7245$ ), verificou-se que o modelo explica aproximadamente 72,45% da variabilidade total dos dados experimentais, um valor que reflete um ajuste moderado, mas inferior ao cenário de coeficientes individuais + interações ( $R^2 = 0,7973$ ). Assim, conclui-se que, para o rendimento de FO, o presente cenário, apesar de apresentar melhorias em relação ao cenário mais simples, não supera o cenário que inclui a adição de interações entre os fatores.

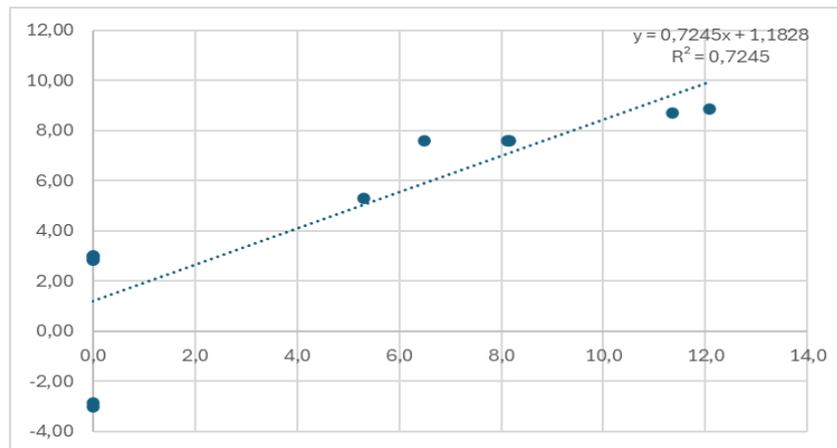


Figura 4.14- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de coeficientes individuais e quadráticos para o fator de rendimento FO.

#### 4.2.4.4 Cenário de 11 coeficientes, no fator do rendimento de FO

O cenário de 11 coeficientes, Tabela 4.15, pode ser descrito como um cenário de sobreajuste, pois inclui todos os coeficientes possíveis no modelo: efeitos principais, interações e termos quadráticos. Este modelo ajusta-se quase perfeitamente aos dados experimentais, evidenciado pela soma dos erros quadrados  $(\text{Erro})^2=1,85$ . Contudo, com apenas 1 grau de liberdade residual, este modelo é altamente ajustado ao conjunto de dados utilizados, mas apresenta limitações na capacidade preditiva, especialmente para novos conjuntos de dados experimentais.

Tabela 4.15- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes 11 coeficientes para o fator rendimento de FO.

Modelo do desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes													
b0	b1	b2	b3	b12	b13	b23	b123	b11	b22	b33	FO (g)	FO teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	0,00	0,00	0,00
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	0,00	0,00	0,00
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	0,00	0,00	0,00
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	0,00	0,00	0,00
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,13	7,59	0,23
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	0,00	0,00	0,00
1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	11,36	11,36	0,00
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	0,00	0,00	0,00
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12,08	12,08	0,00
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,48	7,59	1,23
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,17	7,59	0,33
1	1	1	0	1	0	0	0	1	1	0	5,31	5,31	0,00
7,59	2,93	0,09	2,93	0,09	2,93	0,09	0,09	-2,70	-2,70	0,73	$\Sigma(\text{Erro})^2$		1,85

A análise deste cenário permitiu identificar os coeficientes menos influentes no rendimento da fase orgânica (FO), sendo estes  $b_2=0,09$ ,  $b_{12}=0,09$  e  $b_{123}=0,09$ . Tendo em conta que estes parâmetros contribuem de forma insignificante para a variabilidade dos resultados, a sua exclusão conduz a uma simplificação do modelo e minimiza o risco de sobreajuste, sem comprometer de forma significativa a capacidade preditiva. Pelo contrário, a remoção dos coeficientes de maior peso implicaria eliminar os elementos que exercem o maior impacto na resposta, o que, consequentemente, prejudicaria a acurácia e a interpretabilidade do modelo. Assim, na construção do cenário de 8 coeficientes, foram mantidos apenas os parâmetros de maior influência, permitindo uma abordagem estatística mais robusta e eficiente para a previsão do rendimento do produto FO líquido.

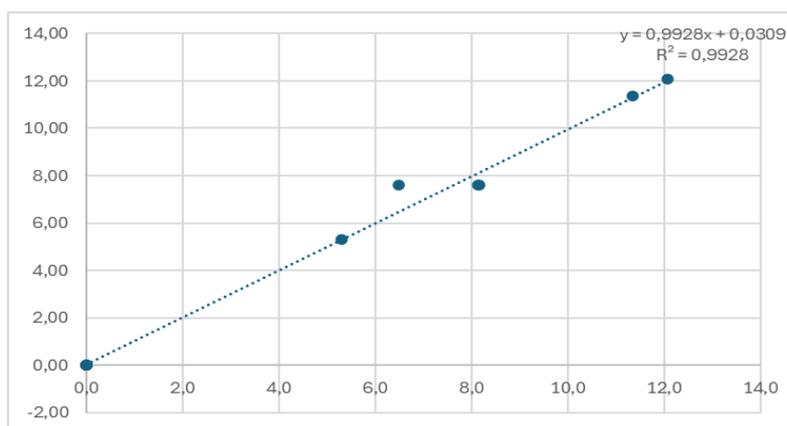


Figura 4.15- Regressão linear para o modelo de desenho fatorial: cenário de 11 coeficientes para o fator de rendimento FO.

#### 4.2.4.5 Construção do cenário de 8 coeficientes para o fator de rendimento de FO

O cenário de 8 coeficientes, Tabela 4.16, representa um compromisso ideal entre simplicidade e precisão estatística. Preserva os coeficientes mais relevantes identificados no cenário de 11 coeficientes, enquanto reduz o risco de sobreajuste, garantindo maior eficiência estatística. Este modelo otimizado apresenta um valor reduzido de soma dos erros quadrados  $(\text{Erro})^2=2,04$ , destacando-se como uma solução mais robusta para prever o rendimento da fase orgânica.

Tabela 4.16- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes 8 coeficientes para o fator rendimento de FO.

Modelo do desenho fatorial: cenário de 8 coeficientes										
b0	b1	b3	b13	b23	b11	b22	b33	FO (g)	FO teórico (g)	(Erro) <sup>2</sup>
1	-1	-1	1	1	1	1	1	0,00	0,09	0,01
1	1	-1	-1	1	1	1	1	0,00	0,09	0,01
1	-1	-1	1	-1	1	1	1	0,00	-0,09	0,01
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	0,00	-0,09	0,01
1	0	0	0	0	0	0	0	8,13	7,59	0,29
1	-1	1	-1	-1	1	1	1	0,00	-0,09	0,01
1	1	1	1	-1	1	1	1	11,36	11,63	0,07
1	-1	1	-1	1	1	1	1	0,00	0,09	0,01
1	1	1	1	1	1	1	1	12,08	11,81	0,07
1	0	0	0	0	0	0	0	6,48	7,59	1,23
1	0	0	0	0	0	0	0	8,17	7,59	0,33
1	1	0	0	0	1	1	0	5,31	5,31	0,00
7,59	2,93	2,93	2,93	0,09	-2,61	-2,61	0,55	$\Sigma(\text{Erro})^2$		2,04

Na Figura 4.16, observa-se um coeficiente de determinação ( $R^2=0,992$ ), indicando um ajuste sólido entre os valores teóricos e experimentais. Embora o valor de  $R^2$  seja ligeiramente inferior ao do cenário de 11 coeficientes, este modelo oferece maior capacidade preditiva ao reduzir a complexidade e evitar ajustes excessivos que comprometem a generalização. Assim, o cenário de 8 coeficientes é uma simplificação eficiente e equilibrada para modelar o rendimento de FO.

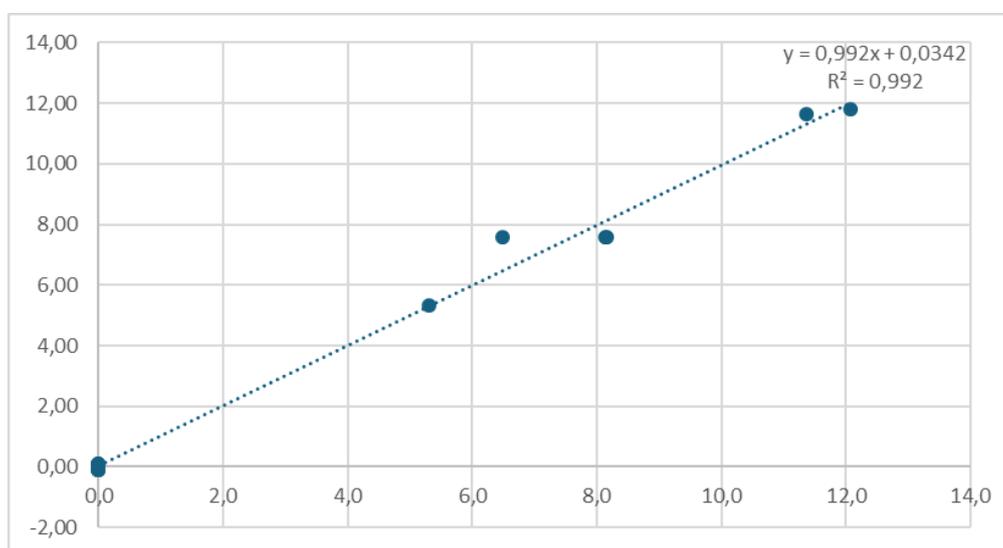


Figura 4.16- Modelo de desenho fatorial, cenário de coeficientes 8 coeficientes para o fator rendimento de FO.

Em suma no estudo do DOE sobre a influência dos fatores que têm mais impacto no rendimento sólido, observou-se que o fator de mistura apresentou o maior valor absoluto,  $b_3 = -2,26$  de seguida o fator de interação entre a temperatura e a composição de misturas  $b_{13} = 0,86$  (Tabela 4.6).

No estudo do fator de rendimento do produto gasoso, o fator da temperatura apresentou-se como o fator com a maior influência  $b_1 = 1,76$  de seguida o fator de pressão inicial de  $H_2$   $b_2 = 0,57$ , sendo também relevante o fator da interação da temperatura com a composição da mistura  $b_{13} = 0,47$  (Tabela 4.11), em termos de coeficientes quadráticos  $b_{11}$  e  $b_{22}$  apresentaram o mesmo valor de  $-0,46$  sugerindo que aumentos excessivos tanto de temperatura como pressão inicial de  $H_2$  podem ter comportamentos limitantes no rendimento do produto gasoso. Já no rendimento de FO os fatores que tiveram mais influência foi o de composição de mistura,  $b_3 = 2,93$  e o fator de interação da temperatura com a composição de mistura que apresentou o mesmo valor absoluto, (Tabela 4.16) o sinal positivo destes fatores indicam que com o aumento de OAU na mistura favorece o rendimento de FO enquanto que o de bio óleo reduz significativamente, como também a diferença de rendimento de FO consoante a matéria-prima e a temperatura usada, sendo consistente com os resultados estudos no presente estudo, de seguida os coeficientes quadráticos  $b_{11}$  e  $b_{22}$  apresentaram o mesmo valor de  $-2,76$  sugerindo que aumentos excessivos tanto de temperatura como pressão inicial de  $H_2$  podem ter comportamentos limitantes no rendimento de FO.

### 4.3 Análise dos resultados e perfis da reação

Ao longo da realização dos ensaios, foram registados valores de temperatura e pressão aos quais a autoclave foi sujeita, possibilitando a elaboração de um perfil detalhado de variação de temperatura e pressão ao longo do tempo, o aumento da temperatura ao longo do ensaio leva à formação de gases que levam ao aumento da pressão no interior da autoclave. Na Tabela 4.17 são observados os valores de temperatura e pressão média durante o tempo da reação como também da temperatura de aquecimento por minuto antes da autoclave chegar à temperatura de estudo. Nos seguintes subcapítulos, vai ser realizada a análise dos rendimentos dos produtos da reação. De notar que os ensaios 1,2,3 e 4 a matéria-prima utilizada foi exclusivamente bio óleo de eucalipto, os ensaios 6,7,8 e 9 são constituídos exclusivamente por OAU enquanto os ensaios 5,10,11 e 12 são constituídos na proporção de 50:50 por bio óleo e OAU.

Tabela 4.17- Valores de temperatura, pressão média e de temperatura de aquecimento por minuto registados nos ensaios experimentais.

	Nº de ensaio											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatura média durante o ensaio (°C)	302,30	440,68	302,61	442,81	403,16	299,84	425,61	303,84	432,68	404,87	403,61	441,00
Pressão média (psi)	1202,00	2258,71	1472,58	3090,97	1963,23	167,42	1336,13	393,87	1526,77	1947,10	1933,55	2553,23
Temperatura de aquecimento por minuto (°C/min)	13,45	9,77	18,80	12,41	13,64	28,50	20,24	35,25	28,07	15,28	16,73	15,52

A soma total dos rendimentos mássicos da fase líquida e da gasosa acabou por não ser igual a 100%, devido a ocorrência de erros experimentais, esses erros podem ter origem na perda de produto líquido na decantação do líquido livre da amostra após o ensaio e na formação de resíduo sólido no fundo da autoclave.

Nas análises de cromatografia efetuadas aos produtos gasosos foi identificado a presença de oxigénio ( $O_2$ ) e de azoto ( $N_2$ ) em quantidades relativamente mais elevadas do que o esperado em alguns ensaios. Sendo estes os componentes principais que constituem o ar atmosférico consideram-se a existência de uma contaminação nos produtos gasosos recolhidos, tal contaminação pode ter sido causada pela

insuficiente limpeza do saco de recolha da amostra gasosa ou no insuficiente número de purgas de H<sub>2</sub> na preparação do ensaio. Sendo assim, como ambos os componentes gasosos se encontram em igual proporção no ar, foram descontados das concentrações totais dos gases recolhidos, ou seja, definiu-se para todos os ensaios que a percentagem volumétrica de oxigénio e de azoto é igual a 0, compensando a percentagem retirada, foi efetuando uma percentagem volumétrica relativa para os restantes compostos constituintes do produto gasoso.

De referir que o único ensaio em que não foi possível fazer a recolha do produto gasoso foi o ensaio 6 sendo que este não produziu gás suficiente para que fosse possível a sua análise.

#### 4.4 Estudo do efeito da temperatura na hidrogenação no bio óleo e OAU

Para investigar a influência da temperatura no processo de hidrogenação e os seus efeitos no rendimento de produtos, foram selecionadas duas temperaturas de estudo: 300°C e 440°C. A comparação centrou-se na forma como a variação da temperatura influencia o processo, mantendo constantes a pressão inicial de H<sub>2</sub>, e o tempo de reação. Na Figura 4.17, está representado o perfil da evolução da temperatura e da pressão inicial de hidrogénio no decorrer do ensaio 4, constituído por bio óleo, onde se observa a fase de aquecimento em que a autoclave é aquecida até atingir a temperatura de estudo aos 33 minutos. Aos 34 minutos, inicia-se a contagem do tempo de reação, que é de 30 minutos para todos os ensaios.

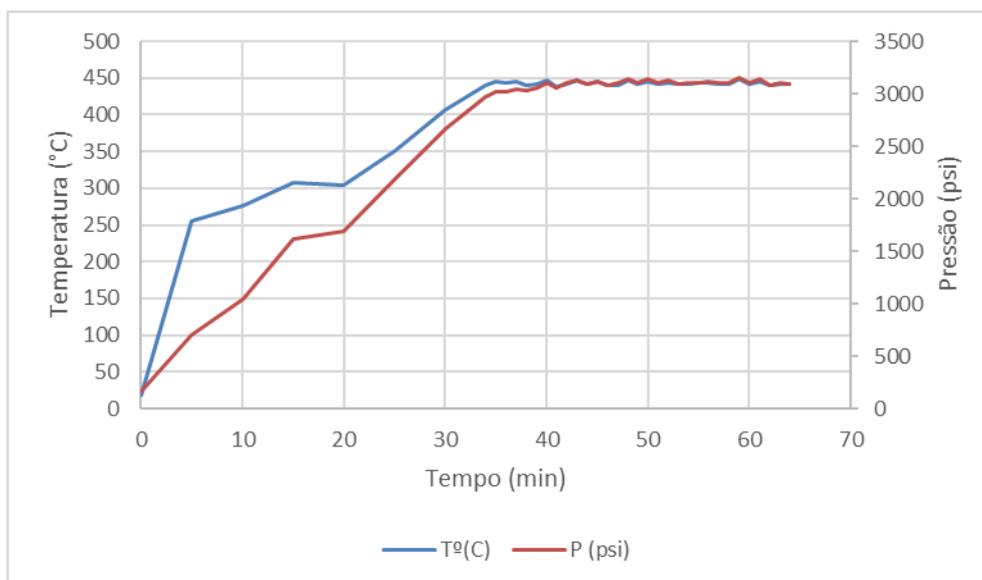


Figura 4.17- Perfil de temperatura e pressão do interior da autoclave no ensaio 4. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C.

Ao longo do ensaio, verifica-se um aumento de pressão no interior da autoclave, este devido à produção de compostos em fase gasosa o que é propenso quanto mais elevado é o aumento da temperatura o que vai de acordo com a literatura. Pinto et al, (2012) observou que com o aumento da temperatura de estudo observou-se a promoção das reações de craqueamento e de descarboxilação no que levou a um maior rendimento de produtos gasosos, e formação de alcanos de cadeia simples. Como se pode ver na Figura 4.17 conseguiu-se manter a temperatura de estudo (440°C) durante o tempo de reação com pequenas variações usando como matéria-prima bio óleo enquanto na Figura 9 do anexo B, ensaio 9 à mesma temperatura de reação houve uma variação de temperatura notável, esta variação pode ser explicada por ocorrer uma reação endotérmica com o óleo alimentar usado. Quanto à mistura de óleo alimentar usado

com bio óleo à mesma temperatura de estudo houve pequenas variações de temperatura no tempo da reação, os restantes perfis de temperatura e pressão de cada ensaio encontram-se no anexo B.

Nos próximos subcapítulos serão apresentados os resultados dos rendimentos das duas fases, líquida e gasosa e a sua composição química.

#### 4.4.1 Rendimento dos produtos resultantes dos ensaios de influência de temperatura

Os rendimentos das diferentes fases dos produtos da reação para cada ensaio onde se estudou a influência da temperatura estão representados pela seguinte Figura 4.18. Onde os ensaios 3 e 4 são constituídos por bio óleo, e os ensaios 8 e 9 por OAU.

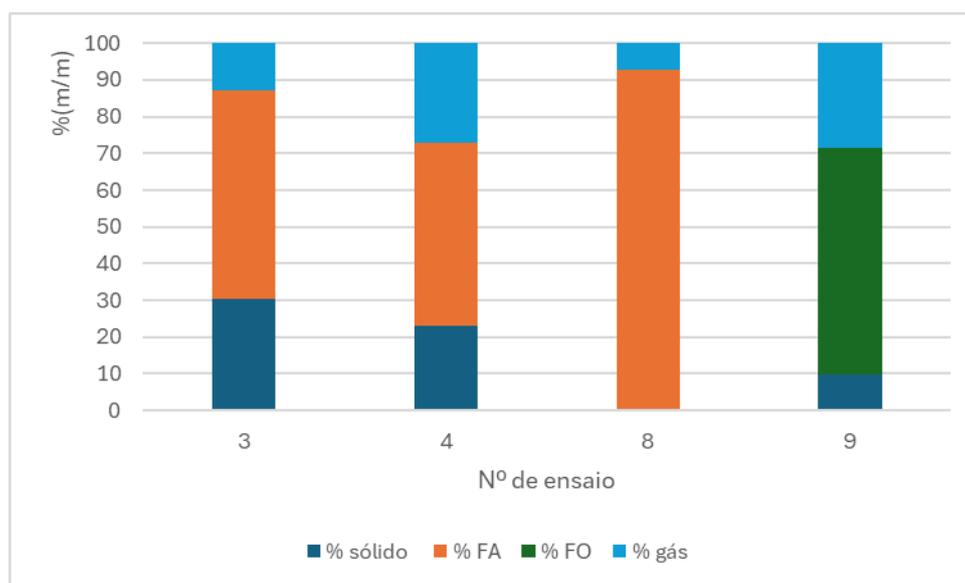


Figura 4.18- Rendimento mássico das diferentes fases dos produtos resultantes dos ensaios de estudo da influência de temperatura. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min, ensaios 3 e 8 à temperatura de estudo de 300°C; ensaios 4 e 9 a 440°C.

Nos ensaios com matéria-prima composta por bio óleo, para pressão inicial de 160 psi (1,1 MPa) verificou-se no ensaio 3 com temperatura de estudo de 300°C rendimentos de fase líquida (FA) de 56,9% (m/m), fase gasosa 12,6% (m/m) e de fase sólida 30,4% (m/m). Para o ensaio nº 4 para a mesma pressão inicial a temperatura de estudo de 440°C verificou-se os seguintes valores de fase líquida de 49,88% (m/m), fase gasosa 27,0 % (m/m) e de fase sólida 23,1% (m/m). Cheng et al,(2017) observaram para o rendimento de fase líquida na reação de HDO em situ, valores de 70% (m/m) de fase aquosa em todas as temperaturas de estudo (200 °C,250 °C,300°C). O rendimento da fase orgânica (FO) foi de 15% (m/m) à temperatura mais baixa (200 °C), diminuindo para 10% (m/m) com o aumento da temperatura até 300°C. O rendimento da fase sólida variou entre 2% e 3% (m/m), enquanto o rendimento do produto gasoso aumentou progressivamente com a temperatura, passando de 8% (m/m) a 200°C para 20% (m/m) a 300°C. (Cheng et al, 2017)

Para os ensaios compostos por óleo alimentar usado, para pressão inicial de 160 psi (1,1 MPa) observou-se para o ensaio 8 com temperatura de estudo de 300°C rendimentos de fase líquida de 92,7% (m/m), fase gasosa 7,21% (m/m) e sem formação de fase sólida. Para o ensaio 9 à mesma pressão inicial e à temperatura de estudo de 440°C foram obtidos os seguintes valores, fase líquida 61,6% (m/m), fase gasosa 29,6% (m/m) e fase sólida 9,78% (m/m).

Nos ensaios com matéria-prima proveniente de bio óleo, a fase líquida resultante da reação de hidrogenação encontrava-se em fase aquosa. Nos ensaios de OAU a fase líquida do ensaio 8 era constituída por 89,7% de FO e 10,3% de fase aquosa, no ensaio 9 a fase líquida era composta na sua totalidade por fase orgânica. Observou-se que o rendimento da fase líquida diminuiu com o aumento da temperatura de estudo, tanto nos ensaios com bio óleo quanto nos ensaios com óleo alimentar usado. Barradas, (2013) obteve o mesmo rendimento de fase líquida cerca de 77,6% (m/m) com o incremento de temperatura de 370°C para 400°C.

Com o aumento da temperatura de estudo, verificou-se um aumento no rendimento de produto gasoso para ambas as matérias-primas utilizadas. Este aumento deve-se ao efeito direto da temperatura na promoção de reações principais e secundárias, tais como descarboxilação e descarbonização, que resultam na remoção do oxigénio presente sob a forma de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), respetivamente.

Adicionalmente, o aumento da temperatura favorece a ocorrência de reações de craqueamento térmico, nas quais ocorre a quebra das ligações de carbono presentes em hidrocarbonetos de cadeia longa, originando hidrocarbonetos leves de cadeias mais curtas, bem como a formação de compostos gasosos. Estas reações podem também ser acompanhadas por processos como saturação de ligações e formação de compostos aromáticos, dependendo das condições reacionais e da composição da matéria-prima. Desta forma, a elevação da temperatura influencia diretamente a eficiência da conversão dos compostos presentes, promovendo a produção de gases e hidrocarbonetos leves através da conjugação destas rotas reacionais. (Solymosis et al, 2013; Pinto et al, 2012).

#### 4.4.1.1 Composição dos produtos gasosos dos ensaios de estudo de influência de temperatura

A composição do produto gasoso é maioritariamente constituída por CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos gasosos. A Figura 4.19 apresenta as percentagens volumétricas dos compostos do produto gasoso formado nos ensaios escolhidos para o estudo da influência da temperatura.

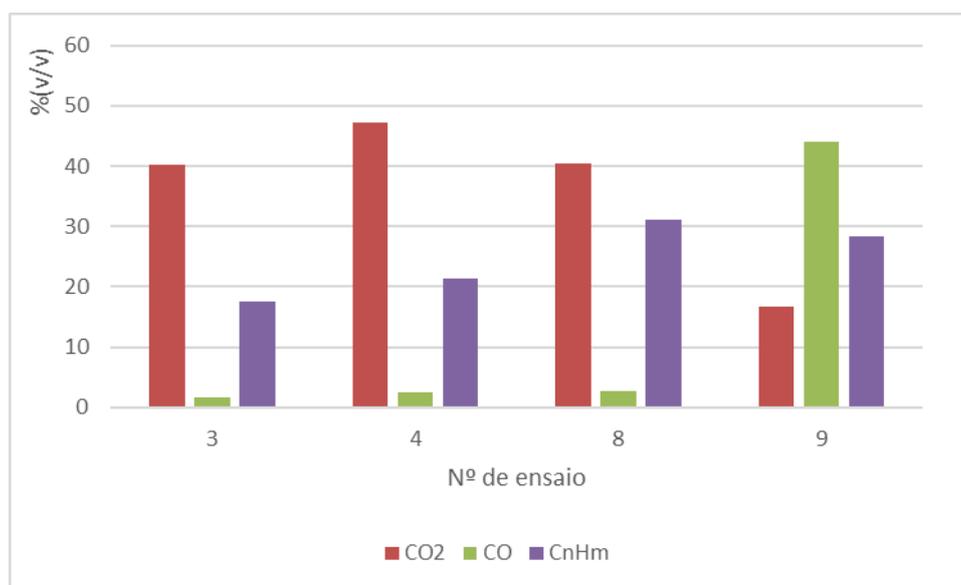


Figura 4.19- Composição do produto gasoso dos ensaios de influência de temperatura. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min, ensaios 3 e 8 à temperatura de estudo de 300°C; ensaios 4 e 9 a 440°C.

Nos ensaios com bio óleo a percentagem volumétrica de CO<sub>2</sub> aumentou com o incremento da temperatura de estudo enquanto o inverso aconteceu para os ensaios de OAU.

A percentagem volumétrica de CO para ambas matérias-primas aumentou com o aumento da temperatura de estudo, é de notar que o aumento foi mais acentuado, no ensaio 9 (440°C), devendo-se ao facto que o CO é formado a partir de duas reações de descarbonização e descarboxilação, enquanto o CO<sub>2</sub> só se forma na reação de descarboxilação o que sugere que o incremento da temperatura deu lugar à promoção das reações de descarbonização em relação às de descarboxilação. (Pattanaik,2017)

Murti et al, (2020) ao estudarem OAU sob uma pressão inicial de H<sub>2</sub> de 3 MPa, observaram um comportamento oposto no rendimento de CO<sub>2</sub>, com o aumento da temperatura de reação para a temperatura mínima (300°C) não foi detetado a presença de CO<sub>2</sub> enquanto na temperatura máxima de estudo (450°C) foi registado um rendimento de 3,7% (v/v).

Relativamente ao CO também foi identificado um aumento no rendimento com o incremento da temperatura, passando de 0,08% (v/v) na temperatura mínima para 10,3% (v/v) na temperatura máxima. Estes resultados estão de acordo com os rendimentos de CO obtidos no presente estudo.

Para os ensaios de bio óleo a percentagem volumétrica de hidrocarbonetos gasosos do produto gasoso foram cerca de 17,5% (v/v) e 21,4% (v/v) para os ensaios 3 e 4 respetivamente, enquanto para os ensaios de óleo alimentar usado os valores obtidos foram 31,1% (v/v) e 28,2% (v/v) (ensaios 8 e 9 respetivamente), assim sendo podemos observar que com o aumento da temperatura de estudo os ensaios de bio óleo conduziram ao aumento da concentração de hidrocarbonetos gasosos o que pode ser explicado pela promoção de reações de saturação à temperatura de estudo o que levou à formação de hidrocarbonetos provenientes de quebra de ligações C-C de alcanos de cadeia longa, um comportamento consistente com o que aconteceu no estudo de Šimáček et al, (2009). Por outro lado, nos ensaios realizados com óleo alimentar usado, verificou-se uma tendência oposta, com uma redução da percentagem de hidrocarbonetos gasosos à medida que a temperatura aumentou. Este comportamento poderá estar relacionado com diferenças na composição química das matérias-primas, bem como na seletividade das reações envolvidas no processo de hidrotreatamento.

De acordo com a literatura consultada o estudo de Barradas, (2013) obteve o mesmo comportamento no incremento do rendimento de hidrocarbonetos gasosos com o aumento da temperatura de estudo, nos ensaios realizados, foi registado um aumento no rendimento de hidrocarbonetos gasosos com uma variação de 30% (v/v) para 42% (v/v).

Observamos na Figura 4.20 a distribuição em percentagem volumétrica de hidrocarbonetos gasosos formados na reação dos ensaios de estudo da influência da temperatura.

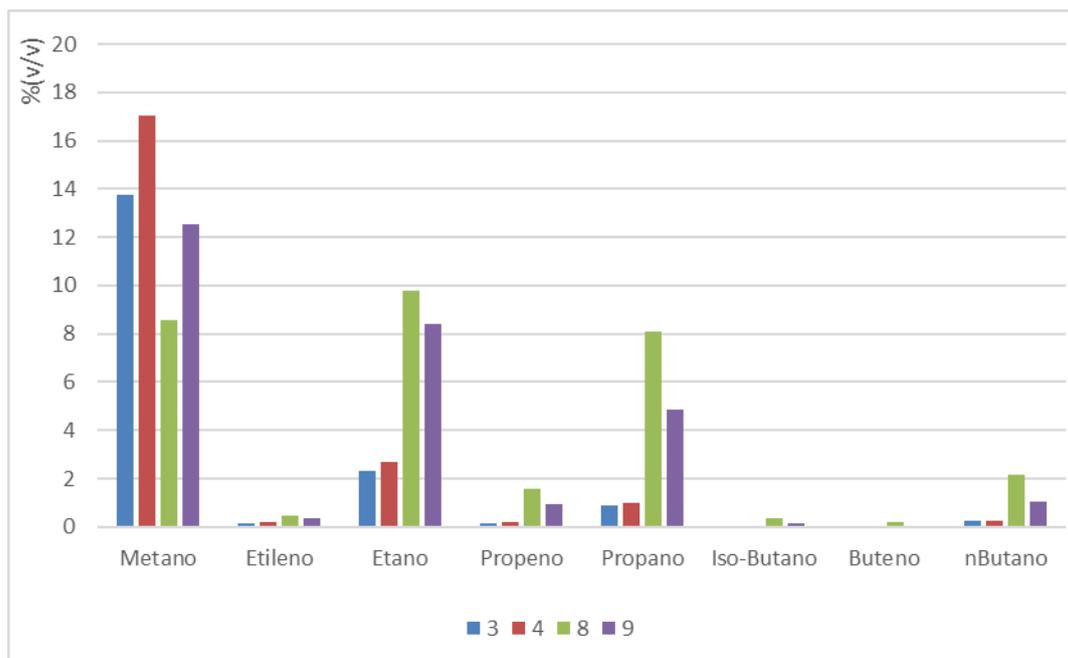


Figura 4.20- Percentagem volumétrica de hidrocarbonetos gasosos constituintes do produto gasoso dos ensaios de influência de temperatura. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min, ensaios 3 e 8 à temperatura de estudo de 300°C; ensaios 4 e 9 a 440°C.

Observou-se que relativamente aos hidrocarbonetos gasosos, o metano, etano e o propano foram os compostos que apresentaram maior concentração tanto nos ensaios de bio óleo como de OAU, com rendimentos entre 9% (v/v) e 17 % (v/v) para o metano, entre 2% (v/v) a 10% (v/v) para o etano, e para o propano de 1% (v/v) e 5% (v/v).

#### 4.4.1.2 Composição da fase líquida dos ensaios de estudo de influência de temperatura

A composição do produto líquido foi analisada em todos os ensaios realizados utilizando o método da Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama (GC-FID). Este método permitiu a identificação e quantificação dos compostos químicos presentes na fase líquida, abrangendo os ensaios realizados com bio óleo, óleo alimentar usado e misturas dos mesmos.

Nos ensaios de bio óleo verificou-se a formação de fase aquosa, rica em compostos oxigenados, devido à composição química da matéria-prima usada, nas Figuras 4.21 e 4.22, observam-se os principais compostos químicos formados à temperatura de 300°C e a 440°C. A 300°C a composição volumétrica de ácidos carboxílicos predomina com 47,4 % (v/v), seguido por cetonas 26 % (v/v), e fenóis com 10 % (v/v). A 440°C, o volume de cetonas é predominante com 45,2 % (v/v), seguido por fenóis com 21 % (v/v) e ácidos carboxílicos com 14,2% (v/v). O aumento da concentração de cetonas e de fenóis e a diminuição de ácidos carboxílicos no produto líquido a 440°C deve-se ao aumento da temperatura onde as reações de craqueamento térmico promovem a extensão das reações de descarboxilação, descarbonização e de ciclização nas quais os ácidos carboxílicos, pela reação de descarboxilação perdem a ligação CO<sub>2</sub> formando o grupo carbonilo resultando na formação de cetonas, aldeídos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Renz et al, 2005). Por outro lado, os fenóis são formados por reações de ciclização devido à presença de compostos aromáticos ou de compostos oxigenados na reação (Pinto et al, 2012).

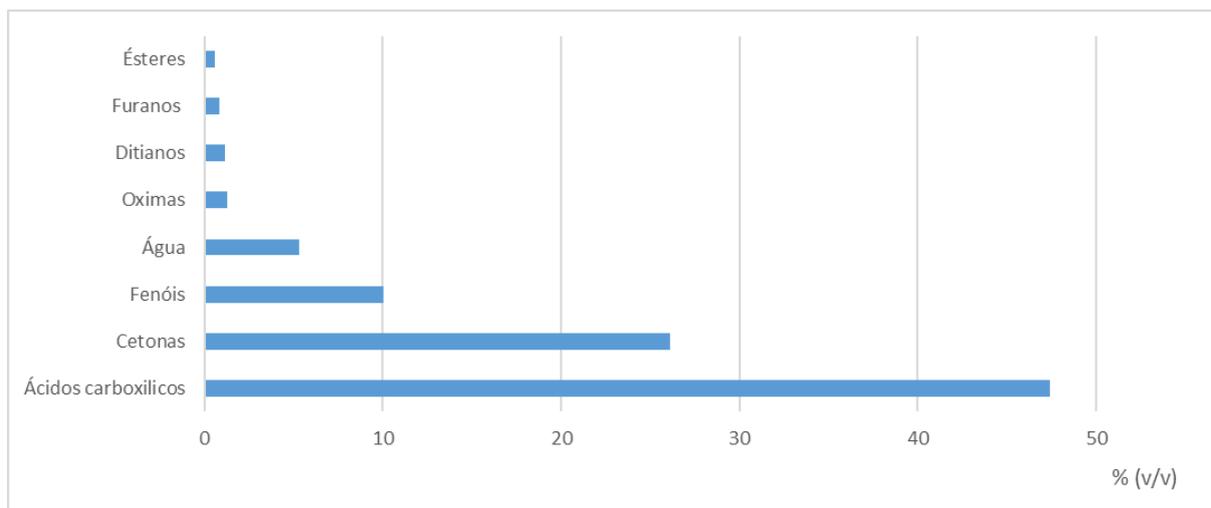


Figura 4.21- Distribuição dos compostos químicos presentes no produto líquido no ensaio 3 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 300°C.

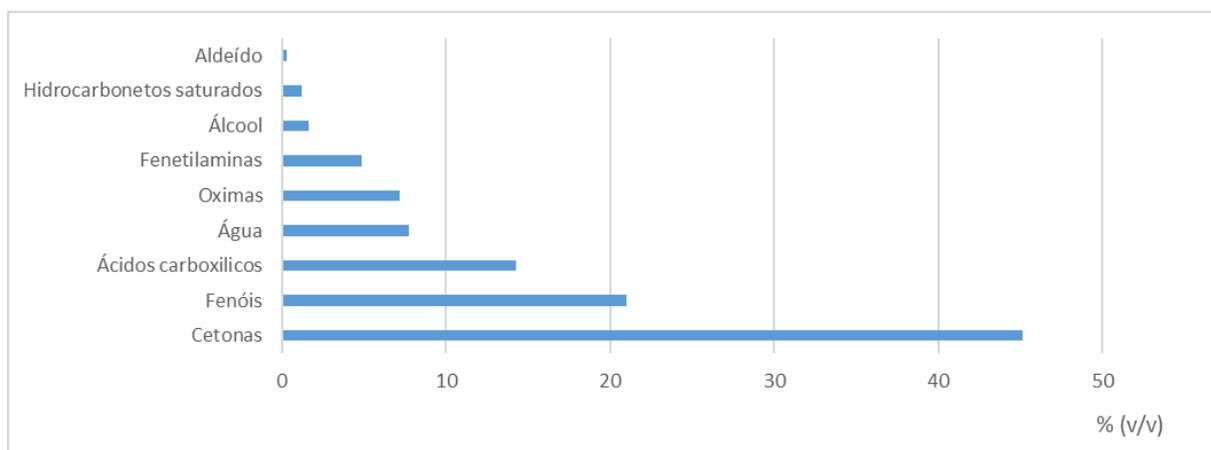


Figura 4.22- Distribuição dos compostos químicos presentes no produto líquido no ensaio 4 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C.

Nos ensaios de OAU, verificou-se a formação de uma fase orgânica rica em compostos orgânicos, a composição dos principais compostos químicos foi analisada para as temperaturas de estudo de 300°C e 440° C respetivamente. Na Figura 4.23 referente ao ensaio 8 são apresentados os resultados correspondentes aos principais compostos químicos que constituem o produto líquido, este é constituído predominantemente por ácidos carboxílicos com 77,3 % (v/v) seguido por ésteres 9,1 % (v/v) e aminas 2,2% (v/v).

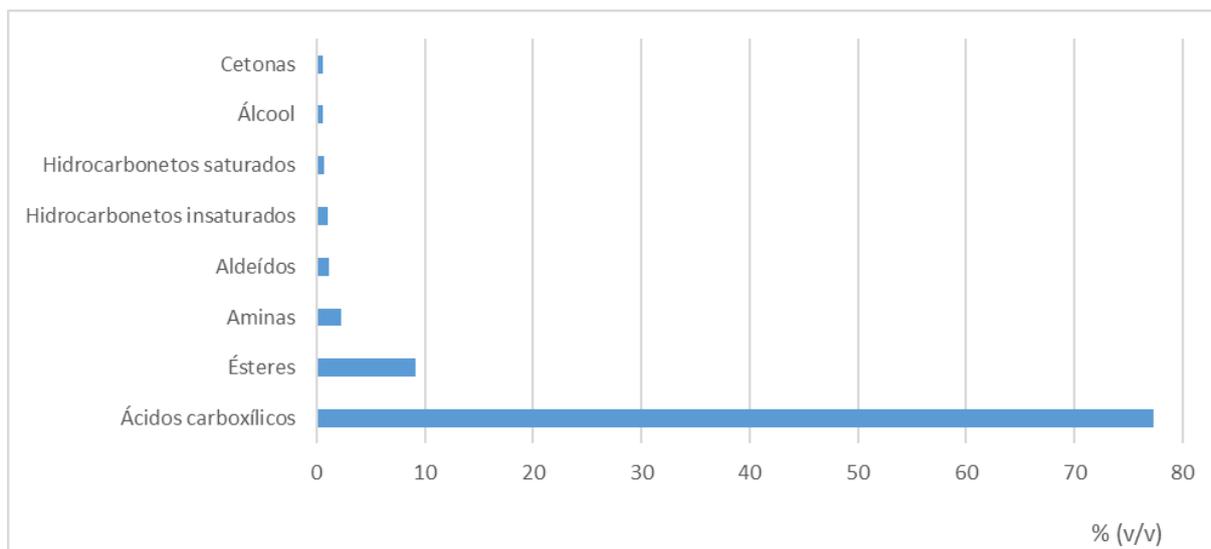


Figura 4.23- Distribuição dos compostos químicos presentes no produto líquido no ensaio 8 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 300°C.

Esta predominância de volume de ácidos carboxílicos deve-se à abundância de ácidos gordos tanto saturados como insaturados presentes na constituição da MP, Figura 3.2, onde os três principais ácidos gordos são o ácido oleico 28,2 % (v/v) (C18:1), ácido linoleico 18,9 % (v/v) (C18:2) e o ácido palmítico 18,9 % (v/v) (C16:0), a elevada percentagem de ácidos carboxílicos e a presença de compostos oxigenados, cerca de 94,2 % (v/v), Figura 4.24, sugere que esta temperatura de estudo não foi a suficiente na ocorrência das reações de hidredesoxigenação, o que levou à inibição da reação de remoção de oxigénio, sendo a percentagem volumétrica de compostos não oxigenados muito baixa, estes pertencentes aos hidrocarbonetos saturados, insaturados e as aminas com cerca de 1,1% (v/v).

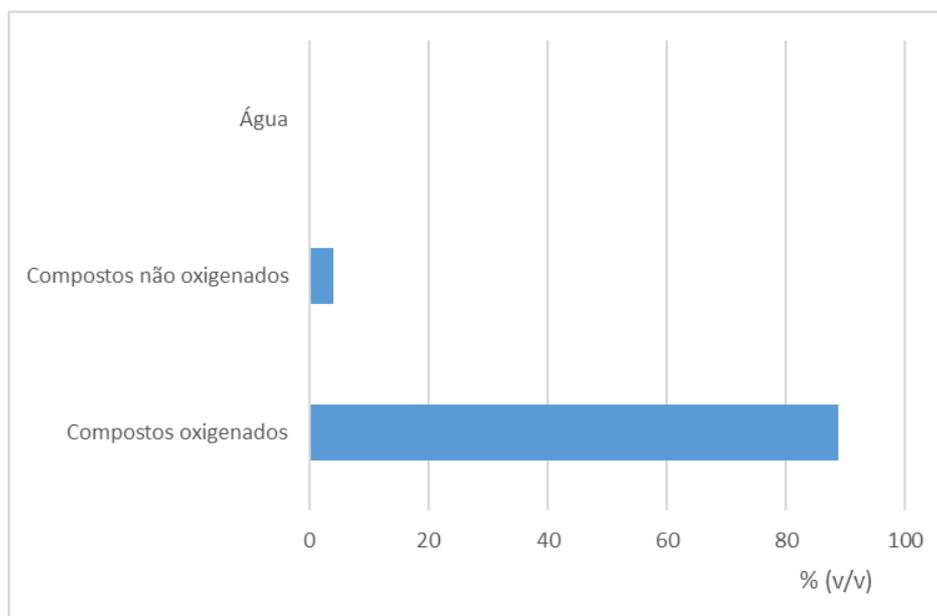


Figura 4.24- Distribuição da composição química do produto líquido do ensaio 8 categorizada por compostos oxigenados, compostos não oxigenados e água em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 300°C.

No ensaio 9 à temperatura de 440°C houve formação de hidrocarbonetos saturados e compostos aromáticos com a extensão das reações de craqueamento térmico e de ciclização, os hidrocarbonetos saturados formados foram n-alcenos e em pequena quantidade iso-alcenos 2,1% (v/v), estes formados pela reação de isomerização. Para a produção de gasóleo verde as reações de isomerização devem ser minimizadas, no entanto estas são mais desejadas para a produção de queroseno, para minimizar o ponto de turvação de maneira que o combustível não cristalize a temperaturas baixas (Huber et al, 2007). No ensaio 8, Figura 4.24, só houve formação de um n-alceno o heptadecano (C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>) cerca de 0,2 % (v/v), o mesmo n-alceno formou-se a maior quantidade, cerca de 1,9 % (v/v) quando se elevou a temperatura de estudo, também se formou uma espécie de iso-alceno, o 5-etil-heptadecano a pequena quantidade, cerca de 0,6 % (v/v).

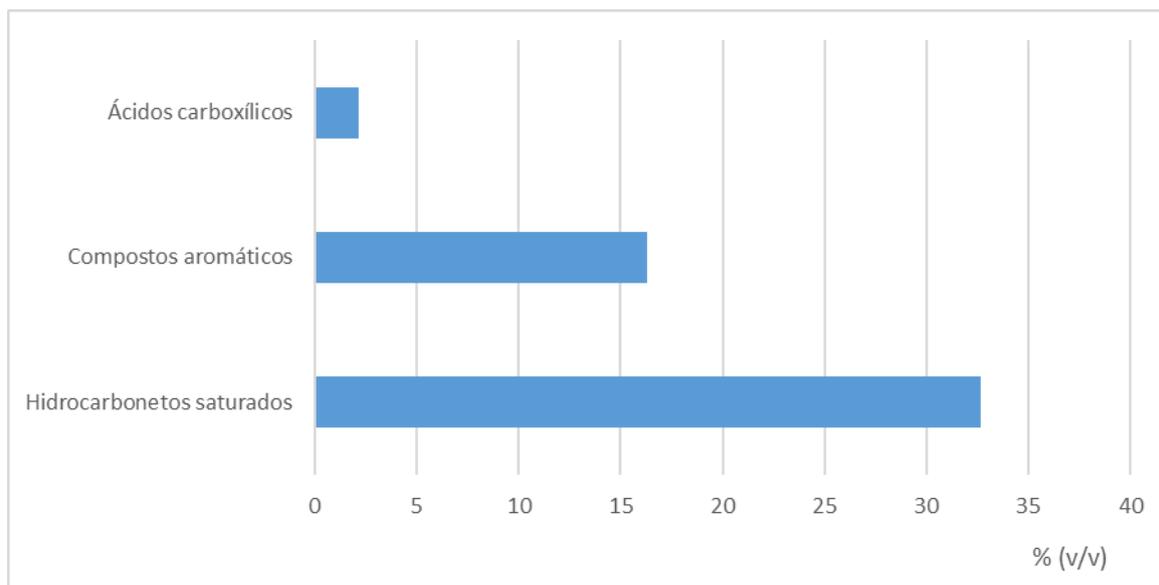


Figura 4.25- Distribuição dos compostos químicos presentes no produto líquido no ensaio 9 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C.

Na Figura 4.26, verifica-se um maior rendimento de n-alcenos com cadeias de carbono C<sub>17</sub> e C<sub>15</sub>, em comparação com os compostos de cadeia C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>. Este resultado sugere que as reações de descarboxilação e descarbonilação ocorreram de forma mais predominante do que as reações de hidredesoxigenação, conforme descrito por Perego e Ricci, (2012).

No estudo realizado por Barradas, (2013), relativo à influência da temperatura na formação de n-alcenos na faixa de C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub>, verificou-se uma elevada produção de n-alcenos entre C<sub>15</sub> e C<sub>18</sub>, pertencentes à fração característica do gasóleo. O objetivo era avaliar se o aumento da temperatura favorecia a formação desses compostos. Os resultados indicaram que, a 400°C, se registou o maior rendimento para esta faixa de hidrocarbonetos, atingindo aproximadamente 16% (v/v), enquanto o menor valor foi observado a 430°C.

De forma consistente, no estudo de Zhang et al, (2013) que também utilizou óleo alimentar usado (OAU), foi observada uma diminuição do rendimento de n-alcenos entre C<sub>15</sub> e C<sub>18</sub> com o aumento da temperatura de reação. A 300°C, obteve-se um rendimento de 94,6% (v/v), enquanto a 375°C, esse valor reduziu para 81% (v/v). Estes resultados indicam que o aumento da temperatura pode promover reações de craqueamento térmico e formação de compostos gasosos, reduzindo a seletividade para hidrocarbonetos de cadeias longas.

No presente estudo o rendimento de n-alcenos aumentou com o incremento da temperatura de estudo, passando de 0,2 % (v/v) para 30,5% (v/v), verificou-se que o rendimento de n-alcenos no intervalo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, correspondente aos n-alcenos constituintes da gasolina, foi superior, situando-se em cerca de 17,7 % (v/v) em comparação com os 12,8 % (v/v) no intervalo de cadeias de carbono C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub> característicos dos n-alcenos pertencentes à faixa do gasóleo, Figura 4.27.

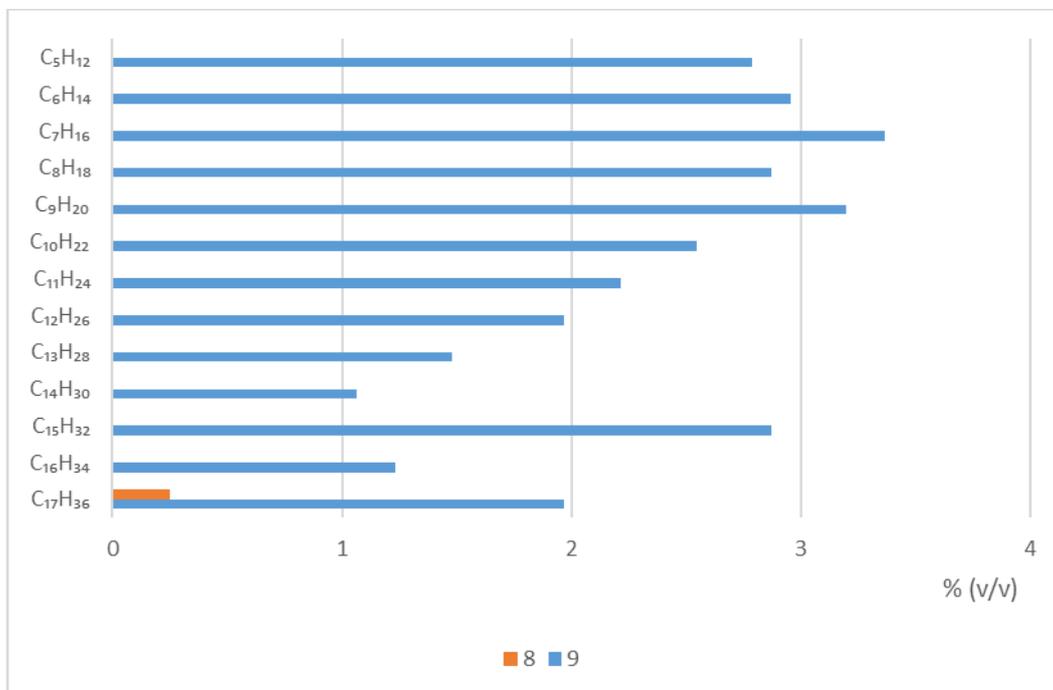


Figura 4.26- Percentagem volumétrica dos n-alcenos formados nos ensaios 8 e 9 respetivamente. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; a temperaturas de 300°C e 440°C respetivamente.

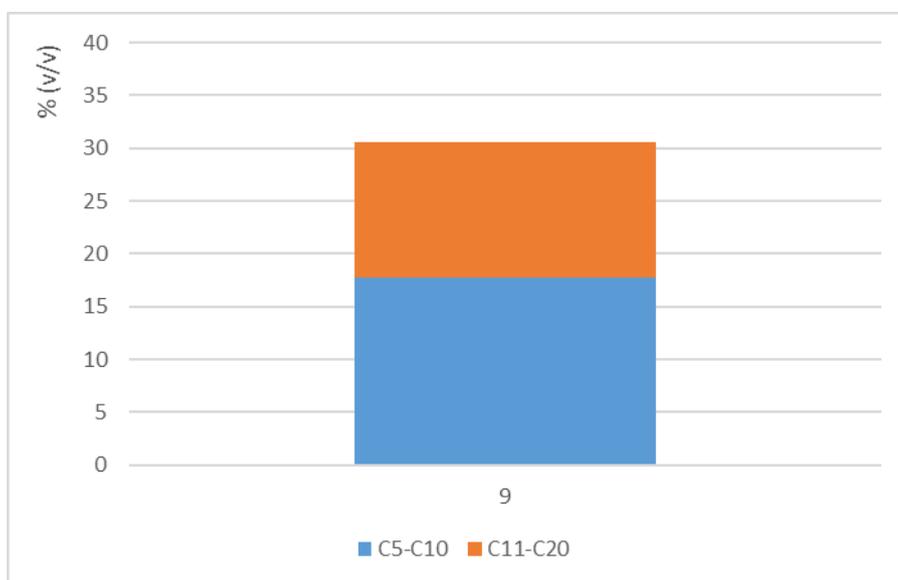


Figura 4.27- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n-C<sub>5</sub> e n-C<sub>10</sub> e n-C<sub>11</sub> e n-C<sub>20</sub> dos ensaios de óleo alimentar usado. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C.

## 4.5 Efeito de pressão inicial de H<sub>2</sub>

Nesta secção do presente estudo, investigou-se a influência da pressão inicial de H<sub>2</sub> na reação de hidrogenação com o objetivo de compreender o impacto deste fator no rendimento dos produtos.

Foram realizados oito ensaios, dos quais quatro utilizaram bio óleo como matéria-prima, ensaios nº 1,2,3 e 4, e os restantes quatro utilizaram óleo alimentar usado, ensaios nº 6,7,8 e 9. Em cada conjunto de ensaios, foram aplicadas duas pressões iniciais de H<sub>2</sub> ,14 psi e 160 psi respetivamente mantendo constantes os demais parâmetros, tais como a temperatura e o tempo de reação.

Nos ensaios com MP composta por bio óleo, à temperatura de 300° C e a 14 psi verificou-se no ensaio 1, rendimentos de fase líquida (FA) de 61,2% (m/m), fase gasosa 5,6% (m/m) e de fase sólida 30,2% (m/m). Para o ensaio 3 à mesma temperatura de estudo e à pressão inicial de H<sub>2</sub> de 160 psi foram observados os seguintes valores de fase líquida 56,90% (m/m), fase gasosa 12,7% (m/m) e de fase sólida 30,4% (m/m), Figura 4.28.

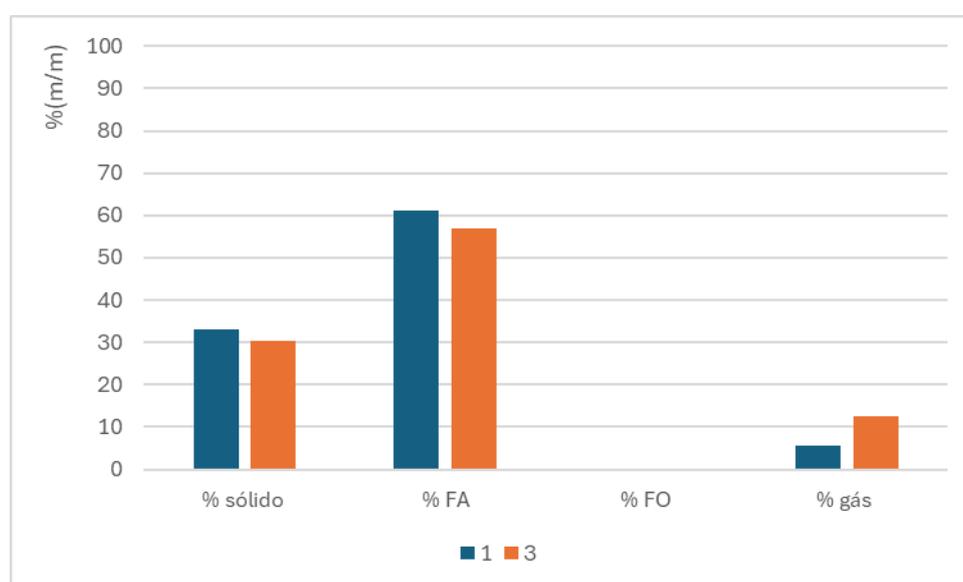


Figura 4.28- Percentagem mássica do tipo de composição do produto total do ensaio nº 1 e 3. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C.

Já nos ensaios compostos pela mesma matéria-prima, mas a temperatura de 440°C e a 14 psi (0,09 MPa) verificou-se no ensaio 2 rendimentos de fase líquida (FA) de 54,7% (m/m), fase gasosa 20,3% (m/m) e de fase sólida 24,9% (m/m). Para o ensaio 4 para a mesma temperatura de estudo a pressão inicial de H<sub>2</sub> de 160 psi (1,1 MPa) foram observados os seguintes valores de fase líquida 49,8 % (m/m), fase gasosa 27% (m/m) e de fase sólida 23,1% (m/m), Figura 4.29.

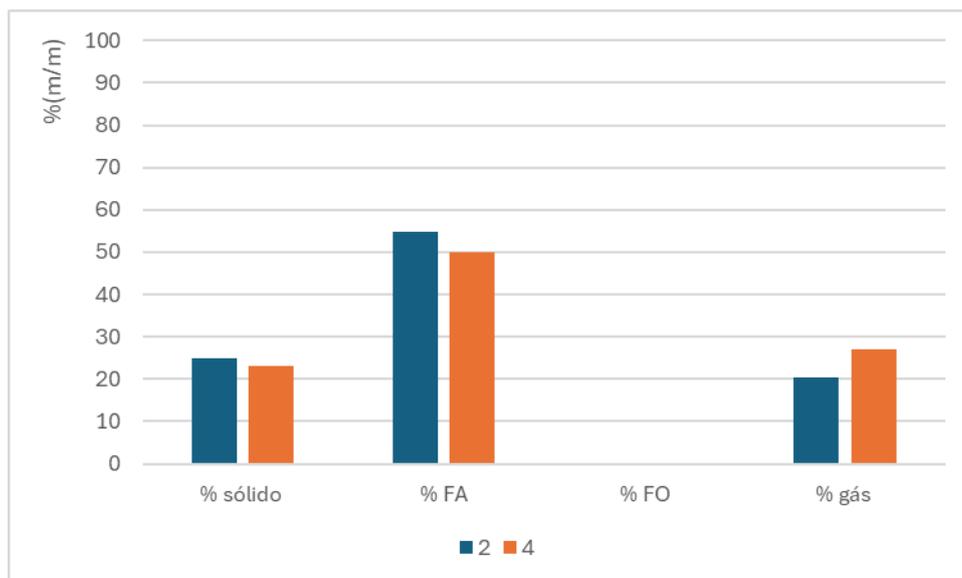


Figura 4.29- Percentagem mássica das diferentes fases presentes no produto final do ensaio 2 e 4. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C.

Para os ensaios com MP composta por óleo alimentar usado à temperatura de estudo de 300°C e a 14 psi (0,09 MPa) verificou-se no ensaio 6 rendimentos de fase líquida (FA) de 99,9 % (m/m), fase sólida 0,06 % (m/m) e com formação insuficiente de produto gasoso para análise. No ensaio 8 à mesma temperatura de estudo e a pressão inicial de H<sub>2</sub> de 160 psi (1,1 MPa) foram observados os seguintes valores: de fase líquida 92,7 % (m/m), fase gasosa 7,2 % (m/m), sem formação de fase sólida, Figura 5.30. Importa destacar que, durante o processo de separação do catalisador após a reação na etapa de recolha dos produtos líquidos dentro da autoclave para a sua extração, em ambos ensaios foi obtido como produto uma “pasta”, não sendo possível a extração de produto líquido livre, assim sendo no processo de separação do catalisador do produto líquido, verificou-se uma elevada percentagem de extração de líquido retido no catalisador com valores de 76,5% e 85,5 % para os ensaios 6 e 8, respetivamente Este facto contribuiu para os elevados rendimentos de fase líquida observados, conforme apresentado na Figura 4.30.

Adicionalmente é de notar que durante o processo de extração foi observada a possível elevação do produto sólido seguido da sua posterior precipitação no copo contendo hexano, o que poderá ter afetado a precisão na medição do volume do produto do líquido extraído.

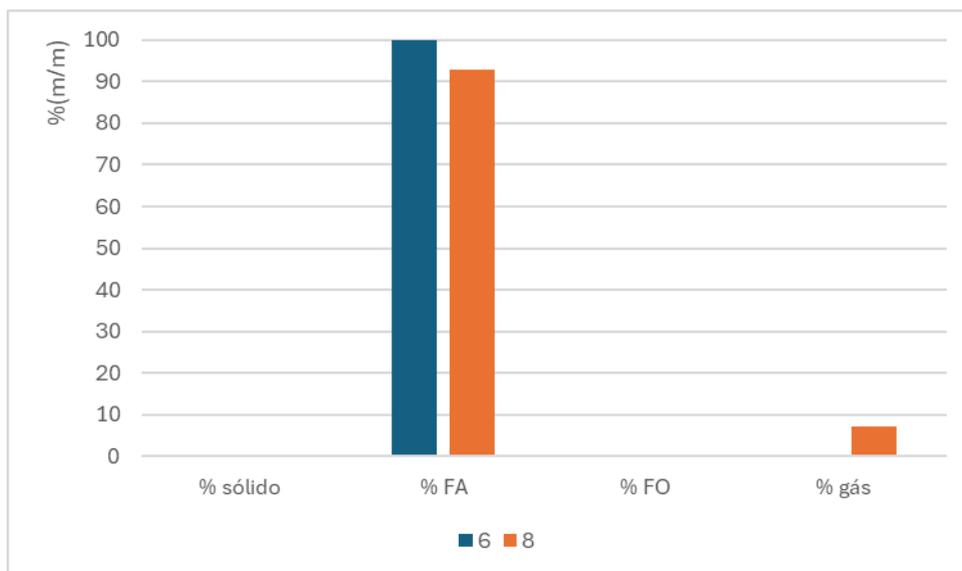


Figura 4.30- Percentagem mássica das diferentes fases presentes no produto total do ensaio nº 6 e 8. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C.

Para os ensaios com MP composta por óleo alimentar usado à temperatura de estudo de 440°C e a 14 psi verificou-se no ensaio nº 7 rendimentos de fase líquida (FA+FO) de 64,6 % (m/m), fase gasosa 26,9% (m/m) e fase sólida 8,4 % (m/m). Para o ensaio 9 para a mesma temperatura de estudo a pressão inicial de H<sub>2</sub> de 160 psi foram observados os seguintes valores de fase líquida 61,6 % (m/m), fase gasosa 28,6 % (m/m) e fase sólida 9,8 % (m/m), Figura 4.31.

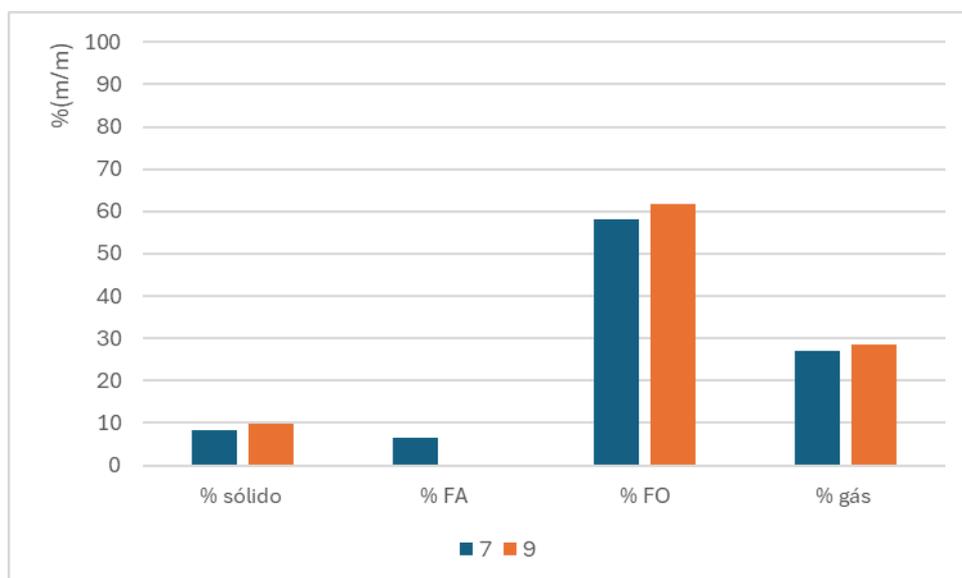


Figura 4.31- Percentagem mássica das diferentes fases presente no produto total dos ensaios 7 e 9. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C.

#### 4.5.1 Composição química do produto líquido dos ensaios de estudo de influência de pressão inicial de H<sub>2</sub>

Nos ensaios realizados com bio óleo derivado da pirólise de resíduos florestais, foi observada a formação exclusiva de fase líquida aquosa. Os ensaios 1 e 3, conduzidos à temperatura de 300 °C e sob pressões iniciais de H<sub>2</sub> de 14 psi (0,09 MPa) e 160 psi (1,1 MPa), respetivamente, apresentaram uma composição química bastante semelhante, conforme demonstrado nas Figuras 4.32 e 4.33.

As reações de descarboxilação predominaram durante a hidrogenação, resultando na remoção parcial de oxigénio e na formação de ácidos carboxílicos, cetonas e fenóis como principais constituintes da fase líquida em ambos os ensaios. Os ácidos carboxílicos e as cetonas derivam da desoxigenação parcial de compostos oxigenados presentes na matéria-prima, como o levoglucosan, um açúcar anidro, como também fenóis, sendo estes diretamente provenientes da lignina da biomassa que compõe a matéria-prima, Figura 3.2. (Renz et al, 2005; Cheng et al, 2017)

Com o aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> para 160 psi no ensaio 3, verificou-se uma ligeira redução na percentagem de ácidos carboxílicos, acompanhada pela formação de compostos aromáticos, como ditianos, furanos e oximas, sugerindo a ocorrência de reações de ciclização sob estas condições. Apesar desta diferença, o aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> não teve um impacto substancial na alteração global da composição química da fase líquida entre os dois ensaios (Dabros et al, 2019).

Esta semelhança pode ser explicada pelas condições experimentais, especialmente pela temperatura de 300 °C, que não foi suficientemente elevada para promover reações mais intensas, como o craqueamento térmico ou a hidrogenação completa de compostos oxigenados. Comparativamente, condições mais severas, como as utilizadas nos ensaios 2 e 4, mostraram uma maior eficiência na redução do teor de compostos oxigenados.

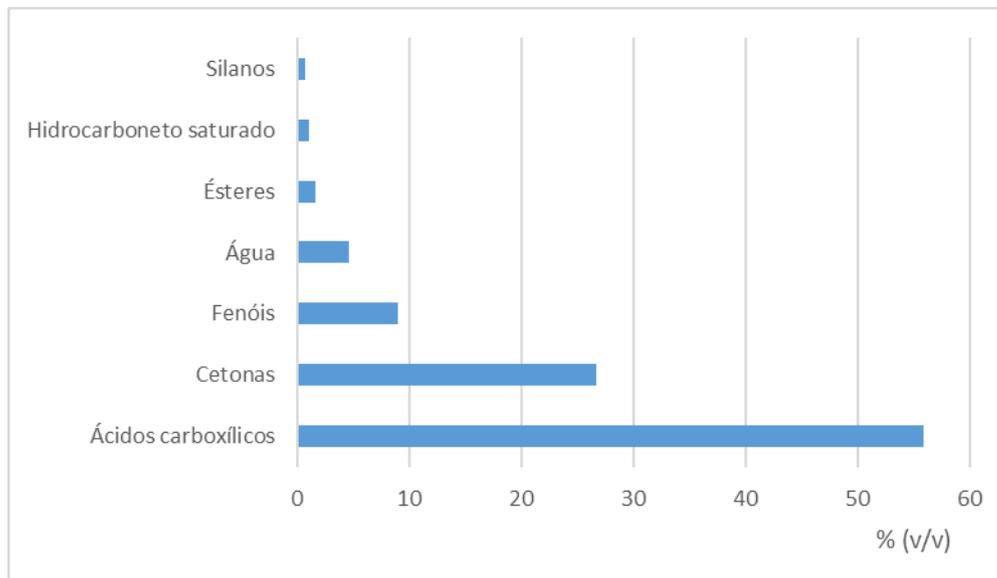


Figura 4.32- Composição química do produto líquido do ensaio 1 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 300°C.

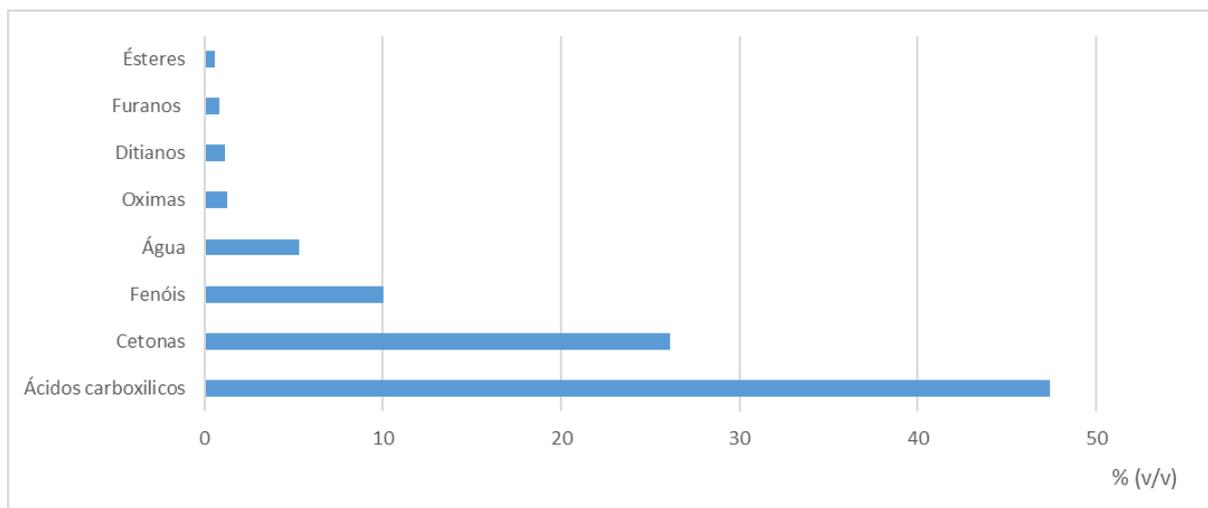


Figura 4.33- Composição química do produto líquido do ensaio 3 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 300°C.

Já nos ensaios 2 e 4 com temperatura de estudo de 440°C e a pressões de 14 psi (0,09 MPa) e 160 psi (1,1 MPa) respetivamente foram observadas as composições químicas apresentadas nas Figuras 4.34 e 4.35, notando a semelhança de composição química entre estes dois ensaios, ambos tem os seguintes compostos químicos dominantes na sua composição: água, cetonas, ácidos carboxílicos e fenóis. A acetona continua a ser a cetona predominante na composição das cetonas constituintes da composição do produto líquido dos ensaios de bio óleo, a formação deste composto é significativamente maior no ensaio 4 em comparação com o ensaio 2 apresentando os seguintes valores 39,3% (v/v) e 11,2% (v/v) respetivamente, a presença de água é notável especialmente no ensaio 2 onde é o composto predominante na composição do produto líquido com 32,8% (v/v) comparados com 7,7% (v/v) no ensaio 4. A presença de humidade na matéria-prima no processo de desidratação durante a pirólise baixa o valor de aquecimento do produto final, segundo Bridgwater, (2012) de forma geral os bio óleos contém 50-65 % (m/m) de compostos orgânicos, 15-30 % (m/m) de humidade (H<sub>2</sub>O) e 20% (m/m) de fração coloidal.

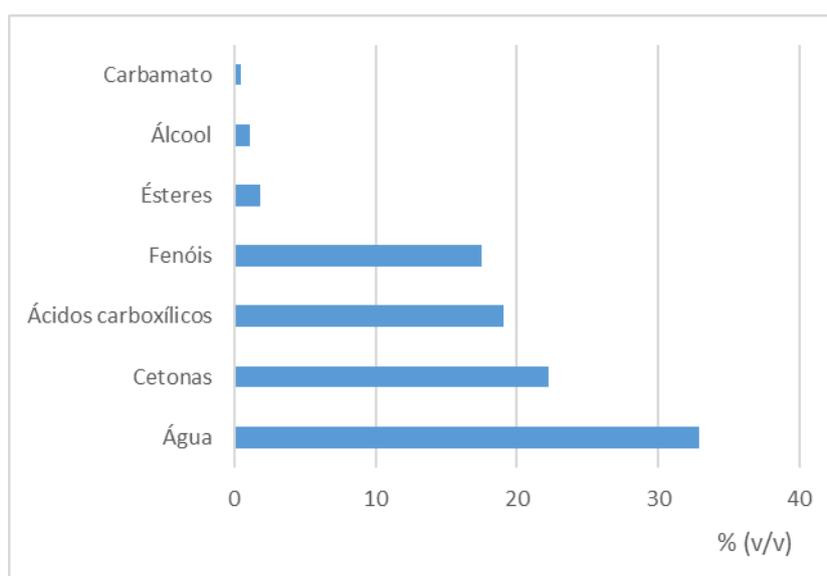


Figura 4.34- Composição química do produto líquido do ensaio 2 em percentagem volumétrica. Condições experimentais: 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 440°C.

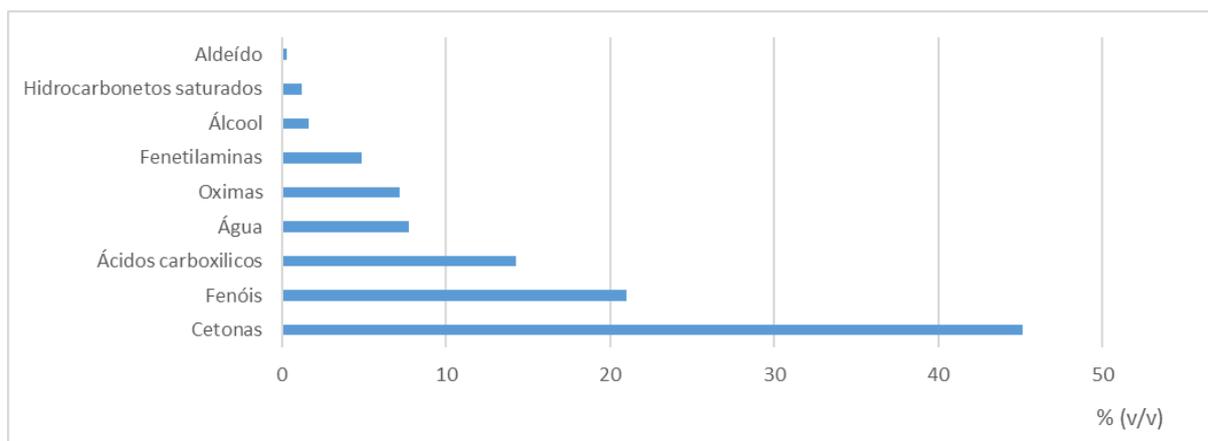


Figura 4.35- Distribuição em percentagem volumétrica dos compostos químicos formados no ensaio nº 4. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C.

Nos ensaios em que se utilizou o OAU como matéria-prima nomeadamente nos ensaios 6 e 8, ambos realizados à temperatura de 300°C, e com pressões iniciais de H<sub>2</sub> de 14 (0,09 MPa) e 160 psi (1,1 MPa), respetivamente. Na Figura 4.36, observa-se a formação de fase aquosa rica em ácidos carboxílicos. No ensaio 6 as condições de estudo não foram suficientes para a ocorrência da reação de hidrogenação, mantendo-se igual a composição química do produto líquido do ensaio 6 com a da matéria-prima. Com o aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> no ensaio 8 observou-se a ocorrência de hidrogenação parcial do ácido linoleico notando-se uma redução da sua concentração de 22,6% (v/v) para 18,9 % (v/v), o ácido oleico permanece o composto maioritário do produto líquido do ensaio com 28,9% (v/v) não apresentado mudanças expressivas em relação à matéria-prima, juntamente com o ácido palmítico e o ácido octadecanóico 18,9% (v/v) e 8,0% (v/v).

A formação de compostos ésteres, nomeadamente oleato de metilo 1,1% (v/v), oleato de propilo 1% (v/v) e palmitato de etilo 0,8% (v/v) indicam a ocorrência de reações de esterificação e de transesterificação durante o processo (Cheng et al, 2017), já a formação de ésteres cíclicos com o composto  $\gamma$ -Nonalactona 1,2% (v/v) indica a ocorrência de reações de ciclização de ácidos gordos insaturados o que explica em parte a redução de percentagem volumétrica do ácido linoleico.

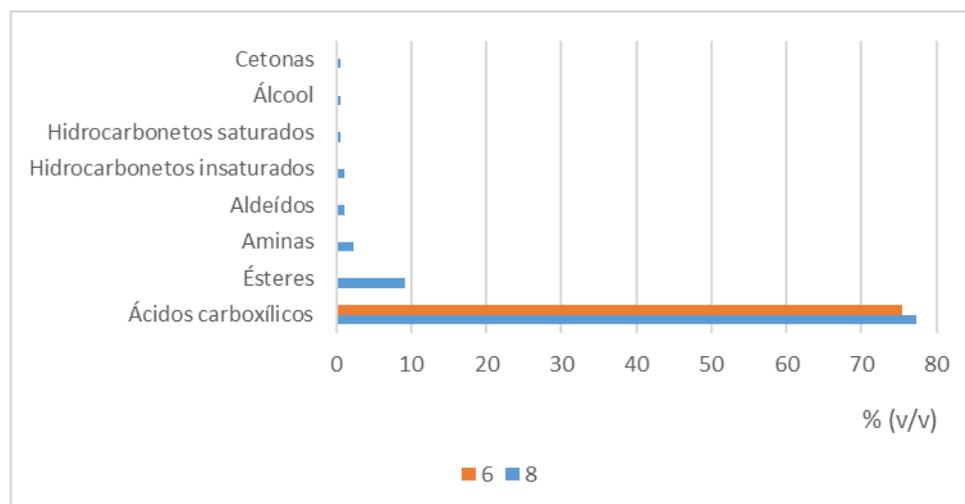


Figura 4.36- Composição da fase líquida em percentagem volumétrica dos ensaios 6 e 8. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C.

Já nos ensaios 7 e 9, houve formação de fase líquida orgânica 87,2 % (v/v) e aquosa 12,1 % (v/v) no ensaio 7, a fase aquosa deste ensaio é principalmente constituída por cetonas, ácidos carboxílicos, acetaldeídos e água, Figura 4.37. A presença desta fase aquosa indica que a pressão inicial de H<sub>2</sub> não foi suficiente para a remoção efetiva de oxigénio, comparado com o ensaio 9, que não houve formação de fase aquosa significativa, com o aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> levou a uma maior eficiência nas reações de desoxigenação e de hidrogenação levando a uma diminuição de compostos para cerca de 2,1 % (v/v) pertencentes aos ácidos oleicos e linoleicos à mesma proporção 50:50, o que explica a acentuada diminuição de percentagem dos ácidos carboxílicos de 18,3 % (v/v) para 2,1 % (v/v) entres os dois ensaios. A cetona predominante na composição da fase líquida do ensaio 7 é a acetona com cerca de 42 % (v/v) da fase aquosa, a formação de cetonas está associada ao craqueamento de ácidos gordos insaturados, pelas condições de estudo parecem serem insuficientes para a ocorrência de hidrogenação completa ao terem baixa quantidade disponível de H<sub>2</sub> existiu acumulação de compostos intermediários oxigenados como as cetonas e aldeídos. (Wang,2016)

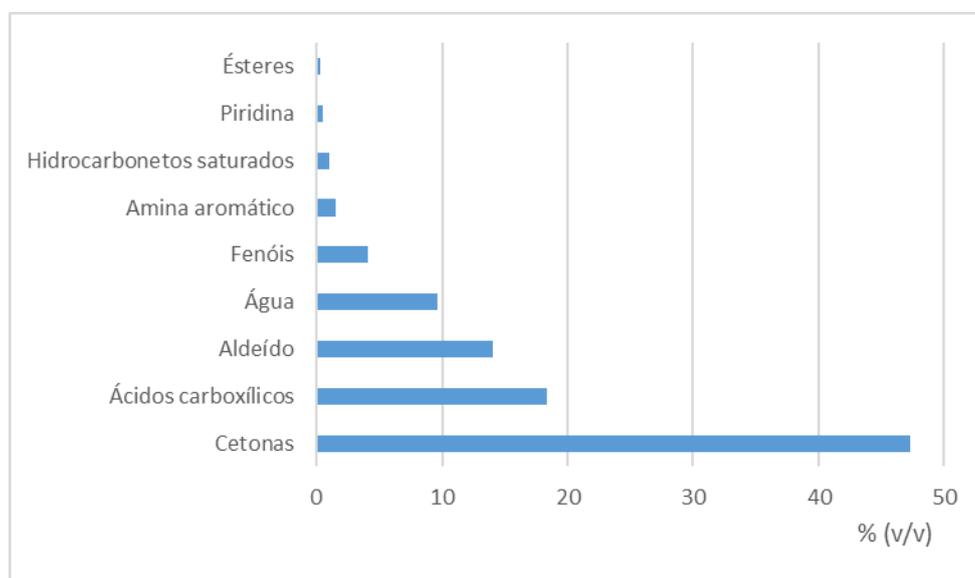


Figura 4.37- Composição da fase aquosa em percentagem volumétrica do ensaio 7. Condições experimentais: 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 440°C.

Na composição da fase orgânica dos dois ensaios, foi observada a formação de hidrocarbonetos saturados e compostos aromáticos.

Em termos de compostos aromáticos, no ensaio 7, foram predominantemente formados compostos aromáticos simples, como tolueno (2,2%), xileno (1,6%) e etilbenzeno (1,4%), devido a reações de craqueamento térmico, ciclização e desidrogenação. No entanto, no ensaio 9, houve uma redução significativa na concentração destes compostos: o tolueno diminuiu para 1,9%, o etilbenzeno caiu para 1,2% e o xileno reduziu para 1,3%. Esta redução deve-se ao consumo parcial dos compostos aromáticos simples, que participaram em reações subsequentes para formar estruturas aromáticas policíclicas mais complexas.

Por outro lado, a alta pressão de H<sub>2</sub> no ensaio 9 promoveu a formação de compostos aromáticos mais densos e complexos. Por exemplo, os naftalenos substituídos, como o 1-metilnaftaleno, aumentaram de 1,1% no ensaio 7 para 1,6% no ensaio 9, enquanto os compostos policíclicos como o 1-metilntraceno (ausente no ensaio 7) surgiram com 1,2% no ensaio 9. Esses resultados indicam que a alta pressão promoveu reações de condensação entre compostos aromáticos simples, resultando em compostos aromáticos policíclicos mais complexos. (Zhang,2013)

Esses resultados reforçam o impacto significativo da pressão inicial de H<sub>2</sub> na qualidade e composição dos produtos finais, direcionando a formação de hidrocarbonetos saturados de cadeia longa e compostos aromáticos policíclicos em condições de alta pressão, enquanto a baixa pressão favoreceu a formação de aromáticos simples.

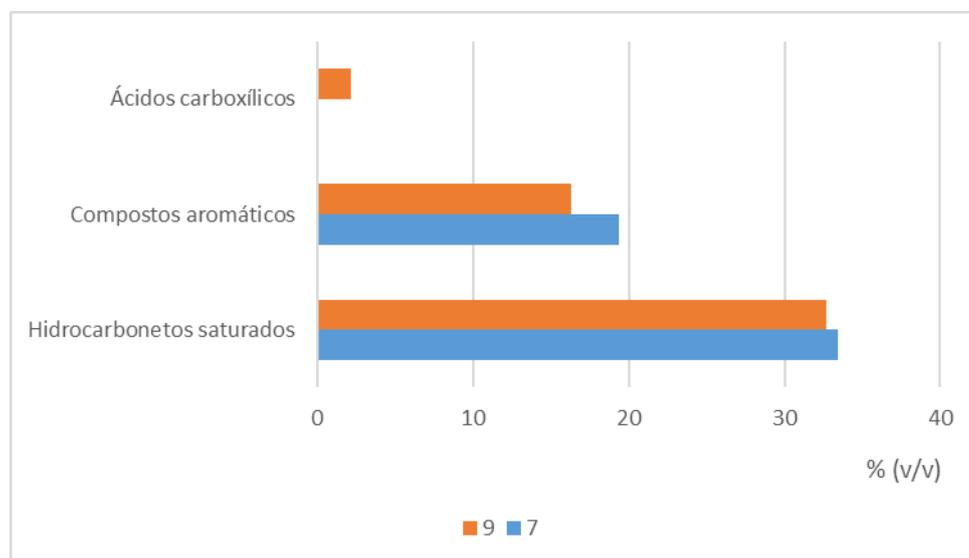


Figura 4.38- Composição da fase orgânica em percentagem volumétrica dos ensaios nº 7 e 9. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C.

Em termos de rendimento de hidrocarbonetos saturados, particularmente n-alcenos, verificou-se um maior rendimento de n-alcenos de cadeia longa no ensaio 9, em comparação com o ensaio 7, Figura 4.39. Por exemplo, o n-heptadecano (n-C<sub>17</sub>) apresentou uma concentração de 1,9% (v/v) no ensaio 9, um aumento em relação a 1,7% (v/v) do ensaio 7, indicando que a reação de hidrogenação foi mais eficiente devido ao aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub>, proporcionando maior disponibilidade de hidrogénio. Além disso, outros n-alcenos, como o pentadecano (n-C<sub>15</sub>), tiveram uma leve diminuição de 3,1% no ensaio 7 para 2,8% no ensaio 9, assim sendo o ensaio 7 apresentou maior rendimento de n-alcenos leves (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) 19,4% (v/v) por pertencerem ao intervalo de n-alcenos característicos da gasolina do que o ensaio 9 que apresentou 17,7% (v/v) devido à menor extensão de craqueamento e maior eficiência de hidrogenação já na faixa do *diesel* (C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub>) o ensaio 9 apresentou maior rendimento de n-alcenos de cadeia longa 12,8% (v/v) vs 12,0% (v/v) no ensaio 7, Figura 4.40.

Bezergianni, (2011) no seu estudo sobre a influência da pressão inicial de H<sub>2</sub> observou a mesma relação de diminuição do rendimento da biogasolina com o incremento da pressão inicial, obtendo um decréscimo de 1,1 % (m/m) entre a pressão máxima e mínima de estudo, por outro lado, observou um rendimento de 71,4% (m/m) de biodiesel, um valor acentuado da presença de hidrocarbonetos da faixa do gasóleo, comparado com os resultados do presente estudo.

No estudo de Stummann et al, (2019) sobre o efeito da pressão de H<sub>2</sub>, no hidrotreamento de bio óleo proveniente do processo de pirólise de madeira de faia observou que a pressões iniciais de H<sub>2</sub> superiores a 15,9 bar (1,59 MPa), todas as olefinas (alcenos) foram convertidas em parafinas (n-alcenos). Contudo, a pressões mais baixas, verificou-se um aumento no rendimento de olefinas, a 8,2 bar, o rendimento de olefinas foi de 0,8% (v/v), e a 3 bar (0,3 MPa), esse rendimento variou entre 3,1 e 3,3% (v/v). Paralelamente, também se registou um aumento no rendimento de produto sólido com a diminuição da pressão inicial de H<sub>2</sub>. Estes resultados sugerem que, a pressões mais baixas, ocorre um aumento das reações de polimerização e uma diminuição da eficiência das reações de hidrogenação, possivelmente devido à menor disponibilidade de H<sub>2</sub> para saturar as ligações duplas dos alcenos e inibir a formação de

polímeros. Este comportamento evidencia a importância da pressão de H<sub>2</sub> no controlo da seletividade do processo, uma vez que pressões mais elevadas favorecem a hidrogenação e a conversão de olefinas em parafinas.

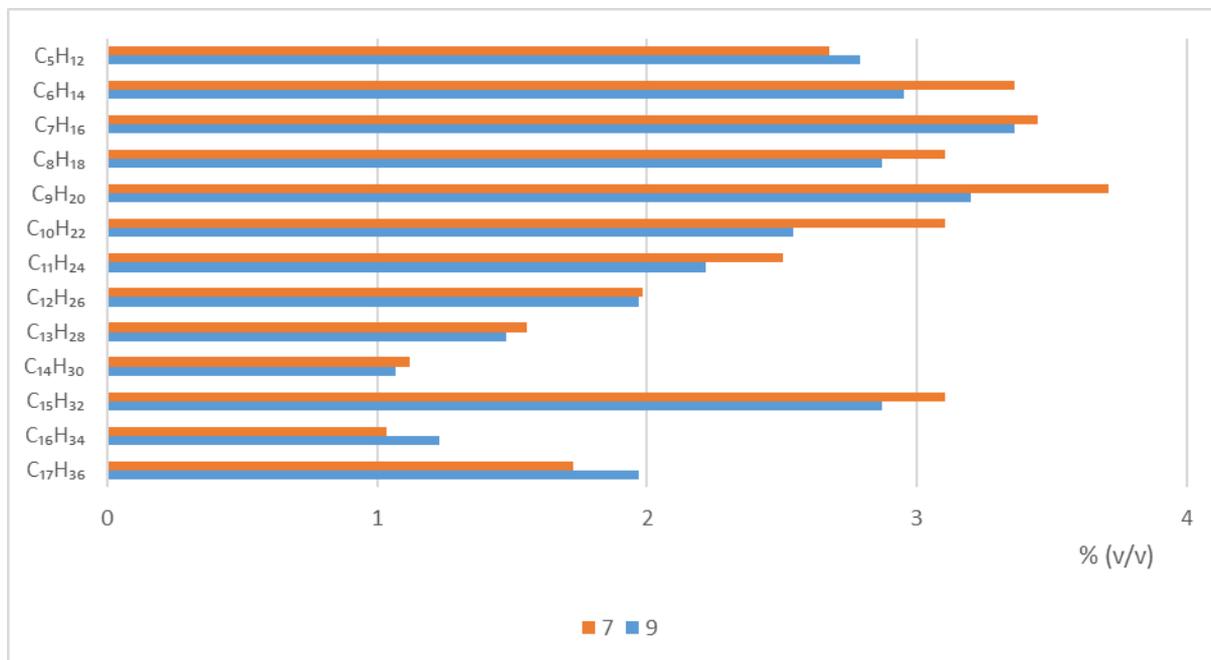


Figura 4.39- Percentagem volumétrica dos n-alcenos presentes na composição da fase orgânica dos ensaios 7 e 9. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C.

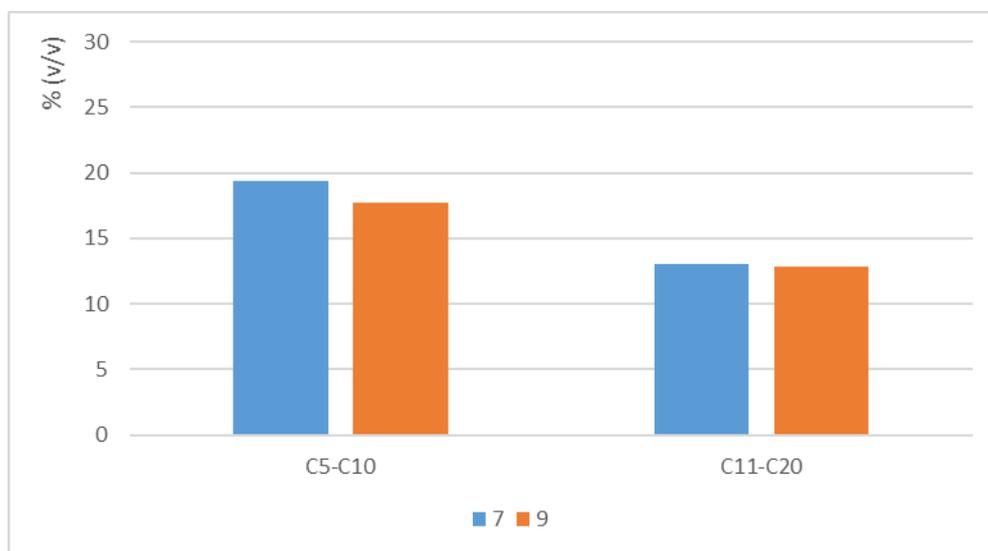


Figura 4.40- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n-C<sub>5</sub> e n-C<sub>10</sub> e n-C<sub>11</sub> e n-C<sub>20</sub> dos ensaios 7 e 9. Condições experimentais: 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C.

#### 4.5.2 Composição do produto gasoso dos ensaios de influência de pressão inicial de H<sub>2</sub>

A composição da fase gasosa dos ensaios analisados encontra-se representada na Figura 4.41. A análise dos resultados evidencia que, no ensaio 1, ocorre exclusivamente formação de CO<sub>2</sub>, com uma concentração aproximada de 54,8 % (v/v) na fase gasosa. Este resultado indica que a reação de descarboxilação é predominante nas condições experimentais de pressão inicial em estudo (0,09 MPa). Esta reação é responsável pela remoção de oxigênio (O<sub>2</sub>) do bio óleo, resultando na produção de CO<sub>2</sub>. A ausência de CO e de hidrocarbonetos (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) na fase gasosa sugere a inexistência de reações de craqueamento, o que preserva os compostos oxigenados. Os resultados obtidos estão de acordo com os reportados na literatura (Stummann et al, 2019; Zhang et al, 2013).

A ausência de CO e de hidrocarbonetos (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) na fase gasosa do ensaio 1 sugere a inexistência de reações de craqueamento térmico ou catalítico, o que preserva a integridade dos compostos oxigenados presentes no bio óleo. Este comportamento está alinhado com estudos anteriores, que demonstram que, a baixas pressões de H<sub>2</sub>, a descarboxilação é favorecida em detrimento de outras reações, como a descarbonilação ou a hidroxigenação (HDO) (Mortensen et al, 2011; Bridgwater, 2012).

Por outro lado, com o aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> no ensaio 3, observa-se uma maior disponibilidade de hidrogênio, o que promove alterações significativas na composição da fase gasosa. Parte do oxigênio é removido através da formação de CO, representado 1,5% (v/v) devido à promoção da reação de descarbonilação em detrimento da reação de descarbonização, esta última apresenta uma redução de CO<sub>2</sub>, que desce para 40,3 % (v/v) este comportamento não está de acordo com a literatura consultada, nomeadamente (Cheng et al, 2017) onde o aumento de pressão inicial de H<sub>2</sub> conduziu ao aumento de rendimento de CO<sub>2</sub> e uma redução de CO.

Adicionalmente, no ensaio 3 foi registada a formação de hidrocarbonetos gasosos, com uma concentração aproximada de 17,5 % (v/v) indicando a ocorrência de reações de craqueamento e de quebra de ligações moleculares. Estes resultados demonstram a influência determinante das condições de pressão inicial de H<sub>2</sub> nas vias reacionais envolvidas e na composição dos produtos formados.

Nos ensaios 2 e 4 ambos à temperatura de 440°C, no ensaio 2 a pressão inicial de H<sub>2</sub> foi de 14 psi, com o aumento de temperatura de estudo a remoção continua a ocorrer principalmente pela via da reação de descarboxilação pela formação de CO<sub>2</sub> como composto principal constituinte da fase gasosa com 45% (v/v). Os resultados obtidos estão de acordo com os reportados por Zhang et al, (2013).

O aumento da temperatura de estudo levou à formação de hidrocarbonetos mesmo à mesma pressão de H<sub>2</sub> do ensaio 1. Esta é suficiente para que ocorra reações de craqueamento, com o aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> houve uma diminuição de hidrocarbonetos gasosos (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>), 34,7% (v/v) para 21,4% (v/v) devendo-se ao maior consumo de H<sub>2</sub> nas reações de hidroxigenação e descarbonização, a pressões elevadas de H<sub>2</sub> existe a promoção das reações de descarbonização, hidrogenação e descarbonização o que pode reduzir a produção de hidrocarbonetos sendo que estes são produtos da reação de craqueamento.

Existe também formação de CO 1,5% (v/v) com o aumento da quantidade de H<sub>2</sub> disponível a via da reação de descarbonização torna-se mais ativa, a diminuição de hidrocarbonetos (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>). (Huber et al, 2007; Mortensen, 2011)

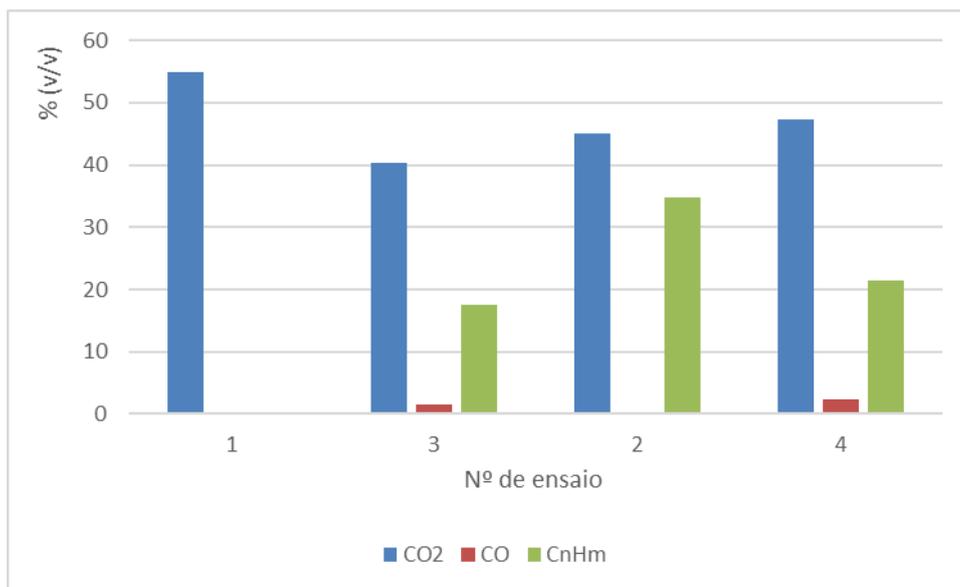


Figura 4.41- Percentagem volumétrica de CO<sub>2</sub>, Co e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> presentes no produto gasoso dos ensaios de bio óleo. Condições experimentais: ensaios 1 e 3 sob pressão de 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C. Ensaios 2 e 4, sob pressão de 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C.

Quanto à distribuição de alcanos gasosos, Figura 4.42, verificou-se que os compostos gasosos predominantes formados nos ensaios de bio óleo foram o metano, o etano e o propano.

O ensaio 2 apresentou o maior rendimento de alcanos gasosos, com uma concentração de metano de 28,8% (v/v), etano de 4% (v/v), e propano de 2,3% (v/v), destacando-se como o ensaio com a maior produção destes compostos.

Seguiu-se o ensaio 4, onde foram registadas concentrações de metano de 17% (v/v), etano de 2,7% (v/v) e propano de 0,9% (v/v). Por fim, no ensaio 3, os valores de metano, etano e propano foram ligeiramente inferiores, correspondendo a 13,7% (v/v), 2,3% (v/v) e 0,8% (v/v), respetivamente. Por outro lado, no ensaio 1, o rendimento do produto gasoso foi muito baixo, sendo composto apenas por etileno e butano, com concentrações de 0,04% (v/v) e 0,1% (v/v), respetivamente.

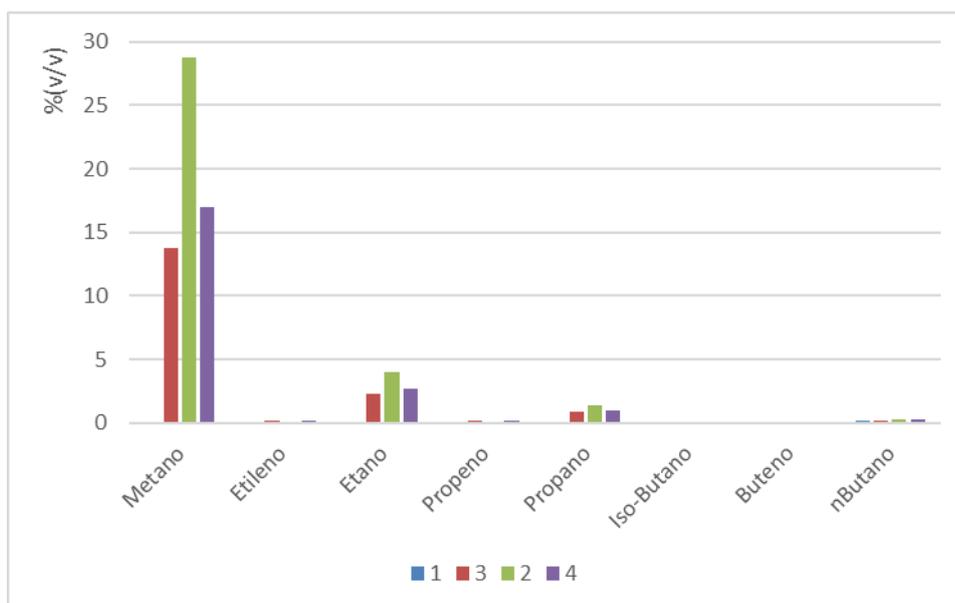


Figura 4.42- Percentagem volumétrica de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> presente no produto gasoso dos ensaios de bio óleo. Condições experimentais: ensaios 1 e 3 sob pressão de 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 300°C. Ensaios 2 e 4, sob pressão de 14 e 160 psi respetivamente; TR=30 min; 440°C.

A composição da fase gasosa dos ensaios que utilizaram óleo alimentar usado (OAU) como matéria-prima está representada na Figura 4.43, com exceção do ensaio 6. Neste ensaio, conduzido a uma temperatura de 300°C e com uma pressão inicial de H<sub>2</sub> de 14 psi (0,09 MPa), não foi gerada uma quantidade suficiente de produto gasoso que permitisse a sua análise por cromatografia gasosa. Tal resultado indica que as condições de operação não foram adequadas para a ocorrência efetiva da reação de hidrogenação, resultando na inalteração da composição da matéria-prima no produto final da reação.

Com o aumento da pressão de H<sub>2</sub>, observou-se a formação de produto gasoso, sendo o CO<sub>2</sub> o componente predominante (40,3% (v/v)), o que sugere que a descarboxilação foi a principal reação ocorrida. Em relação à formação de hidrocarbonetos, verificou-se que a pressão de H<sub>2</sub> aplicada foi suficiente para favorecer tanto as reações de hidrogenação quanto as de craqueamento, promovendo assim a conversão da matéria-prima em produtos gasosos e líquidos. Nos ensaios à temperatura de 440°C (7 e 9), observou-se uma diminuição de CO<sub>2</sub> aproximadamente 40,3% (v/v) para 16,6% (v/v) e o oposto aconteceu quanto à formação de CO, cuja concentração variou de 7,2% (v/v) para 44% (v/v), com o aumento de pressão inicial de H<sub>2</sub>, a diminuição da formação de CO<sub>2</sub> deveu-se à “competição” da reação de descarboxilação com a de descarboxilação, na remoção de oxigénio por formação de CO em vez de CO<sub>2</sub>.

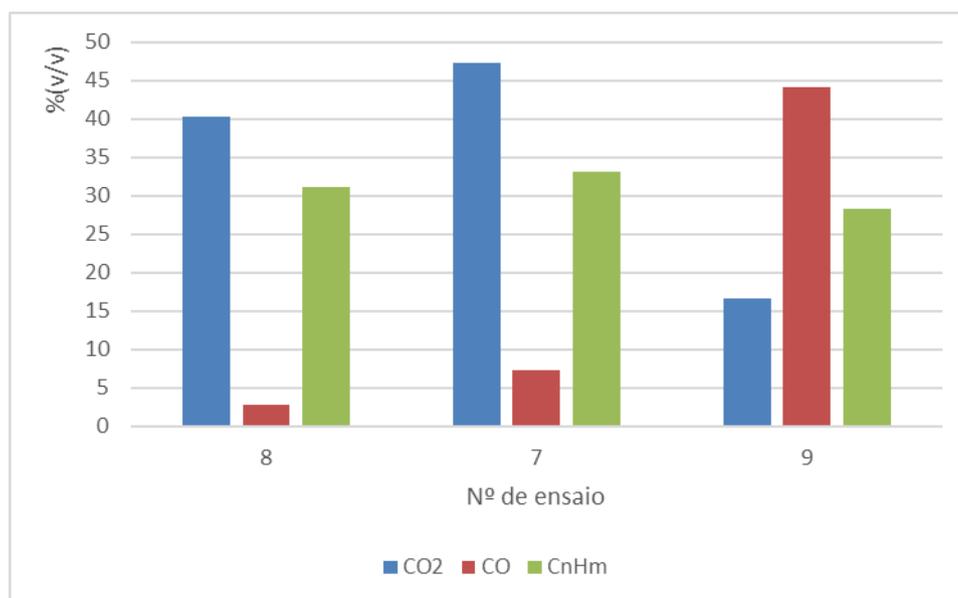


Figura 4.43- Percentagem volumétrica de CO<sub>2</sub>, Co e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> da fase gasosa dos ensaios de OAU. Condições experimentais: ensaios 7 e 9 respetivamente sob pressão de 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C. Ensaio 8, sob pressão de 14 psi (0,09 MPa); TR=30 min; 300°C.

Quanto à distribuição de alcanos gasosos, Figura 4.44, verificou-se que os compostos gasosos predominantes formados nos ensaios de óleo alimentar usado foram o metano, o etano e o propano.

No ensaio 7, o rendimento do produto gasoso foi muito baixo, sendo composto apenas por etileno e butano, com concentrações de 0,04% (v/v) e 0,1% (v/v), respetivamente. Por outro lado, o ensaio 2 apresentou o maior rendimento de alcanos gasosos, com uma concentração de metano de 28,8% (v/v), etano de 4,0% (v/v), e propano de 2,4% (v/v), destacando-se como o ensaio com a maior produção destes compostos.

Seguiu-se o ensaio 4, onde foram registadas concentrações de metano de 17,0% (v/v), etano de 2,7% (v/v) e propano de 0,9% (v/v). Por fim, no ensaio 3, os valores de metano, etano e propano foram

ligeiramente inferiores, correspondendo a 13,7% (v/v), 2,3% (v/v) e 0,8% (v/v) respetivamente. (Murti et al, 2020),

nos seus ensaios com óleo alimentar usado (OAU), observaram uma diminuição no rendimento de CO com o aumento da pressão inicial de H<sub>2</sub> de 3 MPa para 5 MPa, exceto no ensaio realizado a 400°C, onde tal comportamento não foi registado.

Relativamente ao rendimento de CO<sub>2</sub>, os resultados evidenciaram diferentes tendências dependendo da temperatura de reação. À temperatura de 350°C, foi observado um aumento no rendimento de 0% (v/v) para 4,02% (v/v) com o incremento da pressão inicial de H<sub>2</sub>. Por outro lado, à temperatura de 450°C, ocorreu o comportamento oposto, registando-se uma diminuição no rendimento de 3,7% (v/v) para 1,4 (v/v).

Estes resultados demonstram que a influência da pressão inicial de H<sub>2</sub> no rendimento de CO e CO<sub>2</sub> varia de acordo com a temperatura de reação, refletindo a complexidade das reações de desoxigenação.

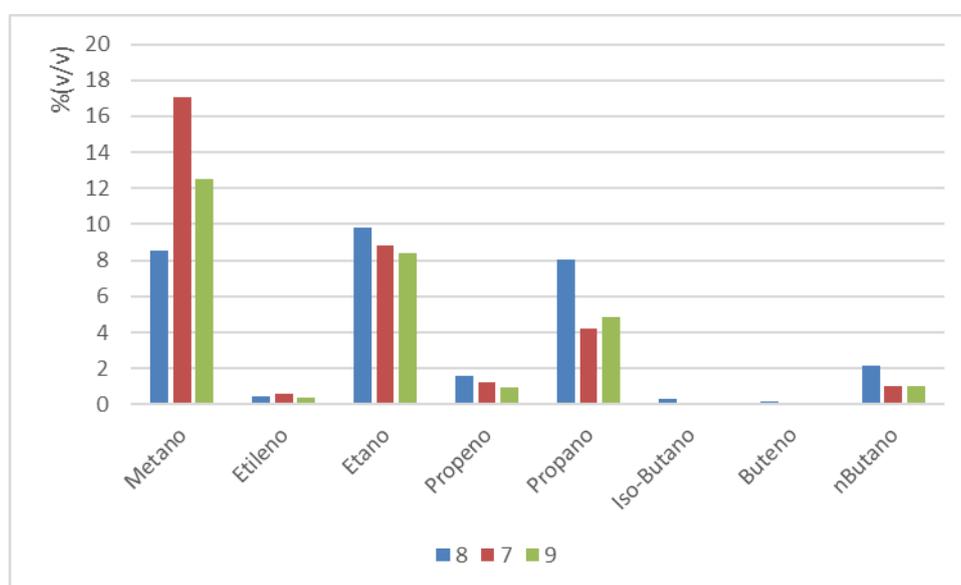


Figura 4.44- Percentagem volumétrica dos hidrocarbonetos gasosos presentes nos ensaios de OAU. Condições experimentais: ensaios 7 e 9 respetivamente sob pressão de 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C. Ensaio 8, sob pressão de 14 psi (0,09 MPa) e; TR=30 min; 300°C.

## 4.6 Estudo do efeito da mistura de matérias-primas

Este estudo tem como objetivo avaliar se a combinação de matérias-primas oferece vantagens na produção de n-alcanos em comparação com ensaios realizados exclusivamente com bio óleo. Para tal, foram conduzidos quatro ensaios utilizando uma mistura de bio óleo e de óleo alimentar na proporção de 50:50, sendo estes os ensaios nº 5, 10, 11 e 12.

Três desses ensaios (5, 10 e 11) foram realizados sob as mesmas condições experimentais, com temperatura de 400°C e pressão inicial de 80 psi (0,55 MPa), mantendo constantes as demais variáveis do processo. Essa abordagem teve como objetivo avaliar a repetibilidade da reação e a consistência dos resultados obtidos. O quarto ensaio (ensaio 12) foi projetado para permitir uma comparação entre os resultados obtidos com a mistura e os estudos anteriores realizados. Para isso, as condições de operação foram ajustadas, aumentando a temperatura para 440°C e a pressão inicial de H<sub>2</sub> para 160 psi (1,1 MPa), possibilitando uma análise mais abrangente das influências dessas variáveis nos produtos formados.

Este planeamento experimental busca compreender melhor o impacto da composição das matérias-primas e das condições operacionais no rendimento e na qualidade dos n-alcenos produzidos.

Os resultados da percentagem mássica dos produtos obtidos para cada fase encontram-se representados na Figura 4.45. Nos ensaios de repetibilidade (ensaios 5, 10 e 11) observa-se uma boa repetibilidade dos rendimentos entre as diferentes fases, com algumas variações específicas.

Na fase sólida, os valores de rendimento apresentaram pouca variabilidade, apresentando valores entre os 17,4% (v/v) e 20,3% (v/v), indicando uma consistência no comportamento da reação e na conversão da matéria-prima.

Para a fase aquosa verificou-se um aumento significativo no ensaio 10 (25,5% (m/m)) em comparação com os ensaios 5 (18,3% (m/m)) e 11 (21,2% (m/m)). Este aumento pode ser atribuído a variações no comportamento reacional, como a promoção de rendimento de compostos oxigenados o que também justifica a consequente diminuição de rendimento de fase orgânica no ensaio 10 (32,8% (m/m)) em comparação com os ensaios 5 (40,3% (m/m)) e 11 (40,3% (m/m)).

Já na fase gasosa, os valores de rendimento foram muito semelhantes entre os ensaios de repetibilidade, variando de 21,1% (m/m) a 21,6% (m/m).

Ao comparar o ensaio 12 com os ensaios de repetibilidade, o aumento da temperatura de reação e da pressão inicial de H<sub>2</sub> (440°C e 160 psi (1,1 MPa)) resultou em:

1. Maior rendimento da fase aquosa (27,5% m/m) devido a um aumento de formação de compostos oxigenados.
2. Menor rendimento da fase orgânica (27,6% m/m), atribuído ao craqueamento e à reação de desoxigenação de compostos orgânicos, promovendo a formação de gases e compostos oxigenados.
3. Maior rendimento de fase gasosa (27,5% m/m) associado ao aumento da temperatura de estudo, que favorece as reações de craqueamento térmico e formação de hidrocarbonetos, e gases como o CO e o CO<sub>2</sub>.

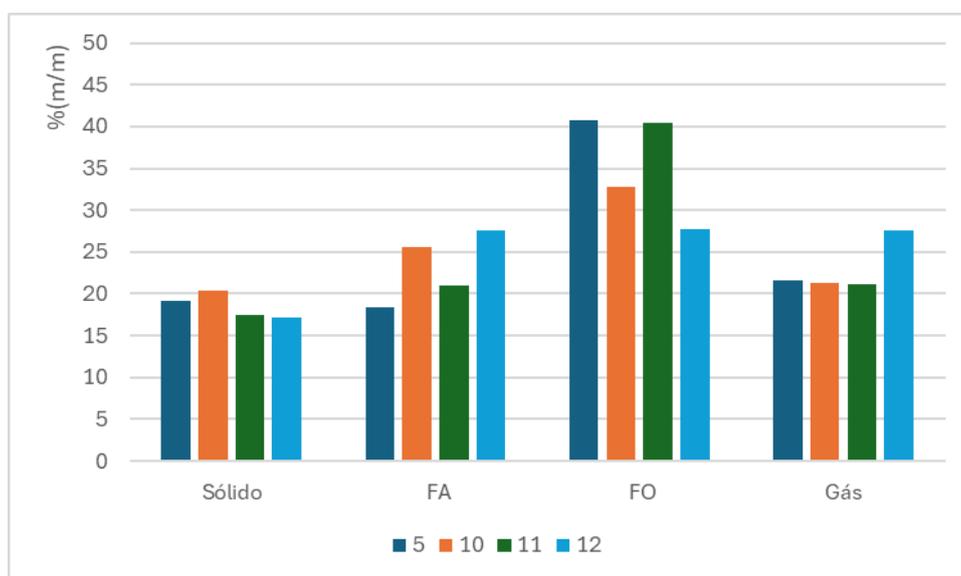


Figura 4.45- Percentagem mássica do produto final dos ensaios de mistura por fases. Condições experimentais: ensaios 5,10 e 11 sob pressão de 80 psi; TR=30 min;400°C. Ensaio 12 sob pressão de 160 psi; TR=30 min;440°C.

O estudo conduzido por Manrique et al, (2024), analisou o impacto do co-hidrotratamento de bio óleo e óleo alimentar usado (OAU) em diferentes concentrações de bio óleo (0, 10, 20, 30 e 40% em massa de OAU), avaliando os rendimentos das diferentes fases do produto final, Figura 4.46.



Figura 4.46- Rendimento do produto final por fases do estudo de Manrique obtido pelo co-hidrotratamento de bio óleo com OAU a diferentes concentrações. Adaptado (Manrique,2024).

Os principais resultados demonstraram que o aumento da proporção de bio óleo na mistura favorece a formação de coque, um comportamento atribuído à elevada complexidade estrutural do bio óleo e à sua tendência para sofrer reações de polimerização durante o hidrotratamento. Esta correlação foi também observada no presente estudo ao comparar os rendimentos do produto sólido nos ensaios 12 e 9. Verificou-se um aumento significativo no rendimento de sólido, passando de 9,7% (m/m) para 17,2% (m/m) com a adição de bio óleo à mistura. Este resultado reforça a hipótese de que compostos derivados do bio óleo promovem a condensação e a polimerização, contribuindo para a formação de coque durante o processo de hidrotratamento. Paralelamente, verificou-se uma redução do rendimento da fase orgânica com o aumento da percentagem de bio óleo na mistura, sugerindo um impacto negativo na eficiência da conversão de triglicéridos. Este efeito pode ser atribuído ao aumento da formação de coque, que reduz a eficiência da superfície ativa do catalisador, limitando a sua capacidade de conversão de triglicéridos em hidrocarbonetos líquidos.

#### 4.6.1 Composição dos produtos gasosos dos ensaios de estudo da influência de mistura de MP

A composição da fase gasosa dos ensaios de mistura está representada na Figura 4.47, onde se pode observar os compostos que constituem o produto gasoso de cada ensaio. Nos ensaios de repetibilidade era esperado, sendo estes ensaios realizados as mesmas condições experimentais, que os resultados apresentassem pouca variabilidade. No entanto, o ensaio 10 destaca-se com diferenças significativas na composição da fase gasosa em relação aos outros dois ensaios.

No ensaio 10 verificou-se uma menor produção de CO<sub>2</sub>, correspondendo a 26,4% (v/v), em comparação com os ensaios 5 (40% (v/v)) e 11 (41% (v/v)). Além disso, não foi observada a formação de CO no ensaio 10, ao mesmo tempo houve um aumento significativo na produção de hidrocarbonetos gasosos (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>), com 51,7% (v/v) em comparação com os valores obtidos nos ensaios 5 (34% (v/v)) e 11 (38,8% (v/v)).

Com o aumento de temperatura e de pressão inicial de H<sub>2</sub> no ensaio 12 (440°C e 160 psi), os resultados observados foram semelhantes aos do ensaio 10. Tanto os valores de CO<sub>2</sub> como os de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> mantiveram-se próximos, indicando que o aumento da pressão e da temperatura favorece a formação de hidrocarbonetos gasosos, enquanto reduz a formação de CO<sub>2</sub>.

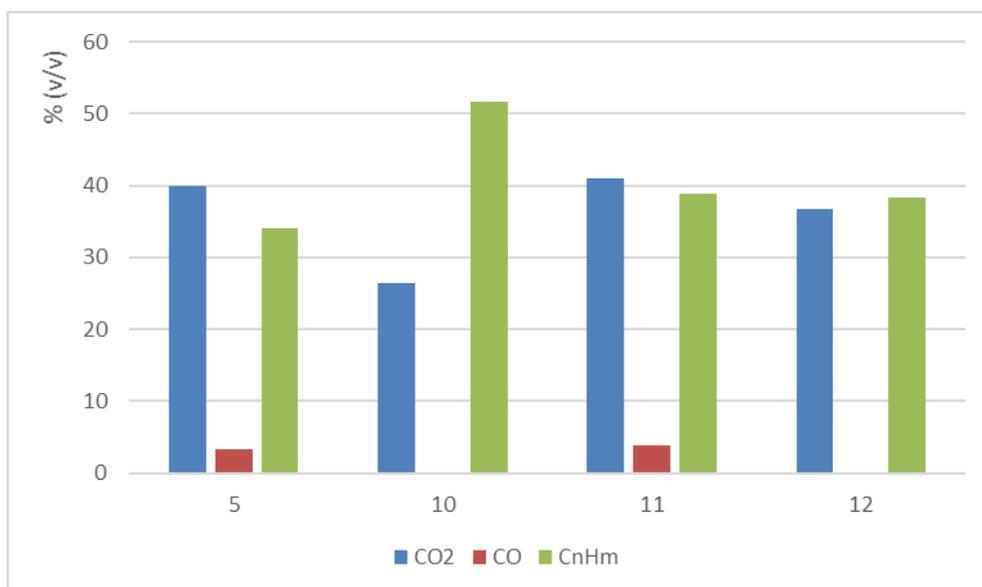


Figura 4.47- Percentagem volumétrica relativa de CO<sub>2</sub>, Co e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> presentes na fase gasosa dos ensaios de mistura. Condições experimentais: ensaios 5,10 e 11 sob pressão de 80 psi; TR=30 min;400°C. Ensaio 12 sob pressão de 160 psi; TR=30 min;440°C.

Quanto à composição de hidrocarbonetos gasosos nos ensaios de mistura, Figura 4.48, observou-se que o composto metano (CH<sub>4</sub>) é o composto predominante para os ensaios 5, 11 e 12 com concentrações entre 19% (v/v) e 22,4 % (v/v). O etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) é o composto predominante no ensaio 10, cerca de 15,4% (v/v), e como segundo composto predominante nos restantes ensaios de mistura seguido pelo propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), este composto apresenta valores expressivos, em particular no ensaio 10 com o valor de 14,9 % (v/v).

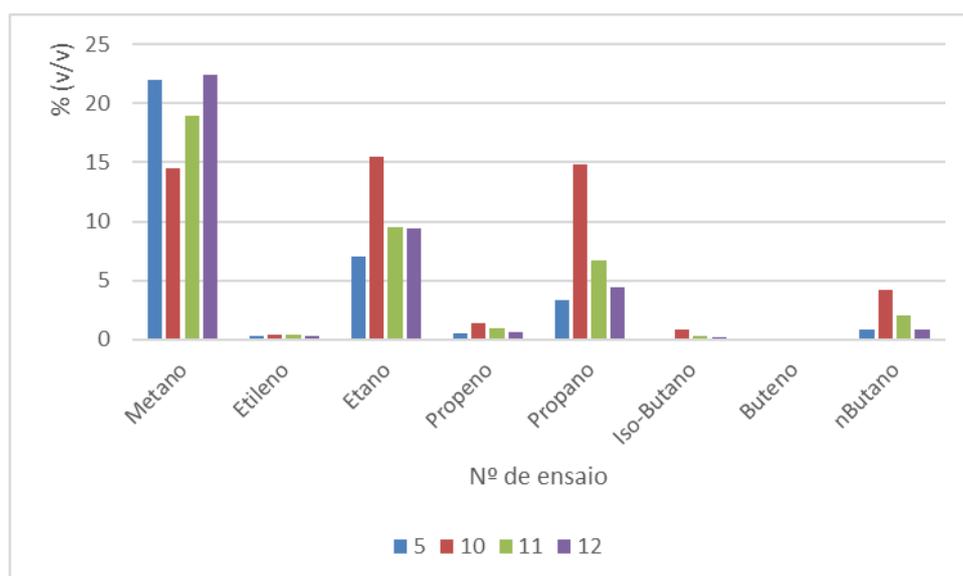


Figura 4.48- Percentagem volumétrica relativa de hidrocarbonetos (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) presentes na fase gasosa dos ensaios de mistura. Condições experimentais: ensaios 5,10 e 11 sob pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min;400°C. Ensaio 12 sob pressão de 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min;440°C.

## 4.6.2 Composição do produto líquido dos ensaios de estudo de influência de mistura de MP

Entre os três ensaios, o ensaio 11, Figura 4.49, destacou-se por apresentar a menor concentração de compostos oxigenados com 7,6 % (v/v) seguido pelos ensaios 5 e 10, com valores de 10,6% (v/v) e 13,7% (v/v), Figuras 4.51 e 4.53, respetivamente.

A redução de compostos oxigenados no ensaio 11, Figura 4.50, pode ser explicada pela menor concentração de ácidos carboxílicos de 1,4 % (v/v) comparado com os ensaios 5 e 10, ambos apresentando concentrações semelhantes de ácidos carboxílicos, 9,6 e 10,4 % (v/v), Figuras 4.52 e 4.54, respetivamente.

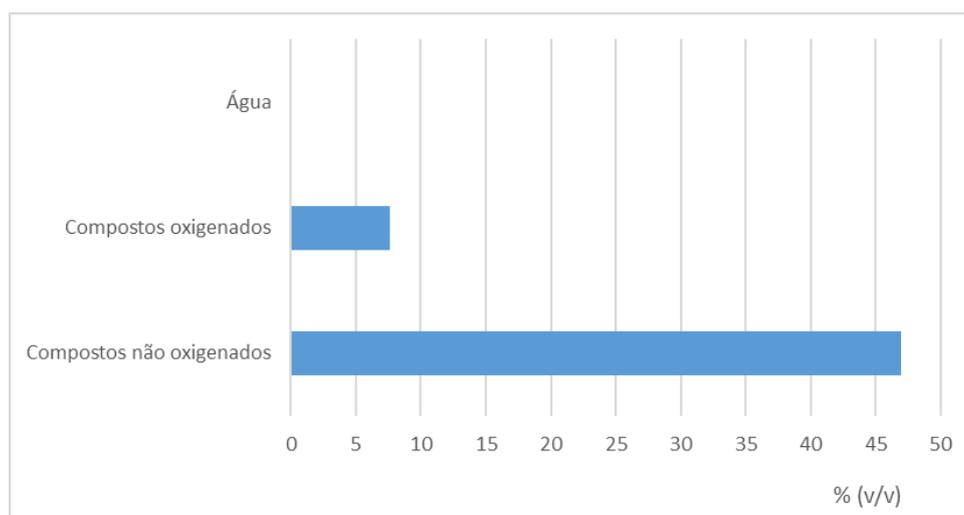


Figura 4.49- Percentagem volumétrica da distribuição de compostos químicos presentes no ensaio 11 por presença de O<sub>2</sub> e água. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min;400°C.

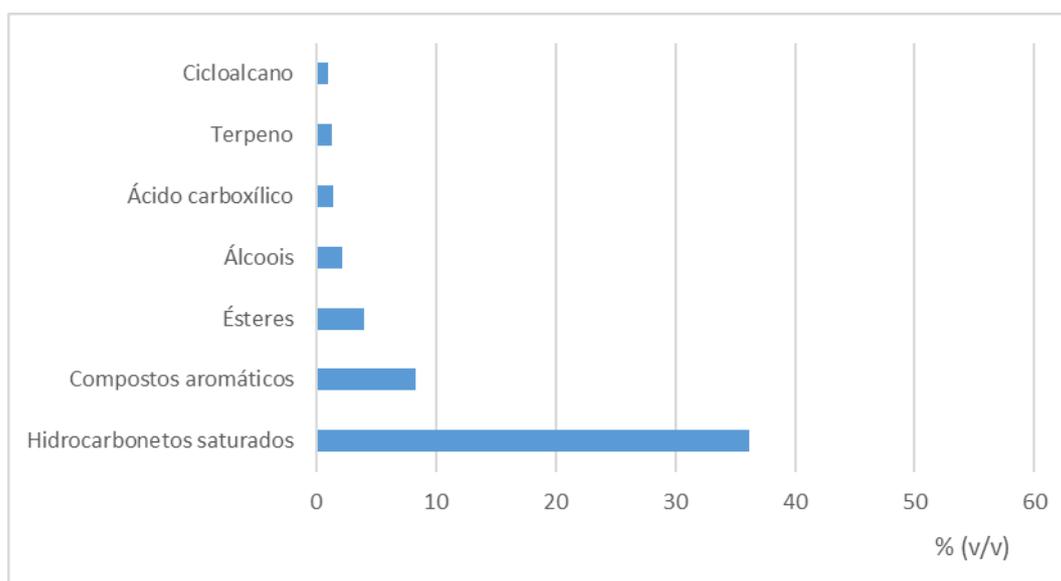


Figura 4.50- Percentagem volumétrica dos compostos químicos presentes no ensaio 11 FO.

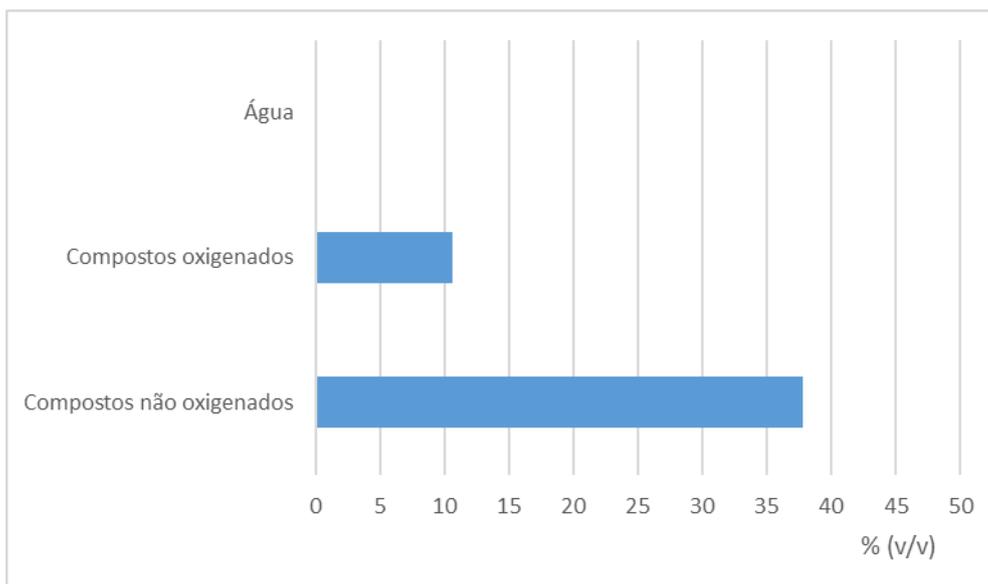


Figura 4.51- Percentagem volumétrica da distribuição de compostos químicos presentes no ensaio 5 por presença de O<sub>2</sub> e água. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min;400°C.

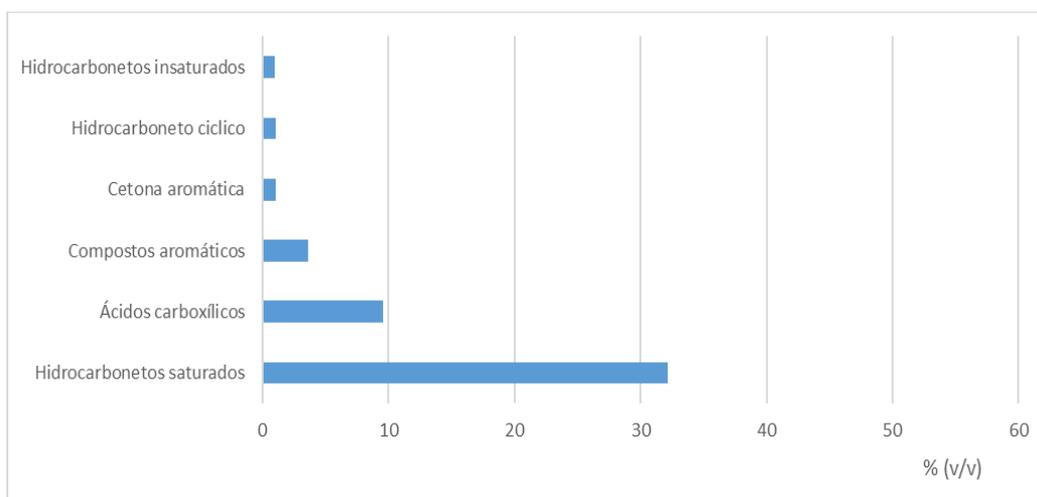


Figura 4.52- Percentagem volumétrica dos compostos químicos presentes no ensaio 5 FO.

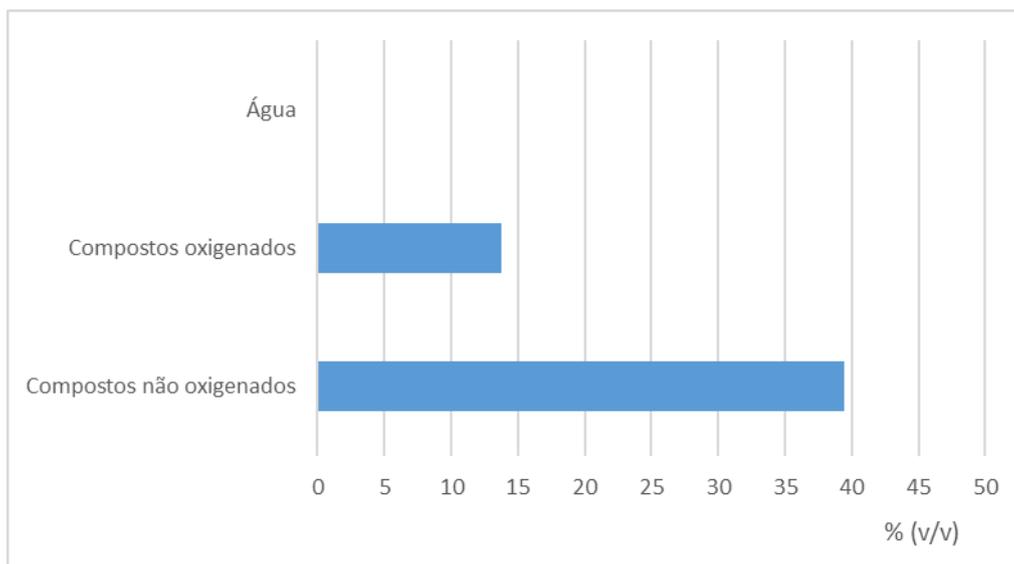


Figura 4.53- Percentagem volumétrica da distribuição de compostos químicos presentes no ensaio 10 por presença de O<sub>2</sub> e água. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min;400°C.

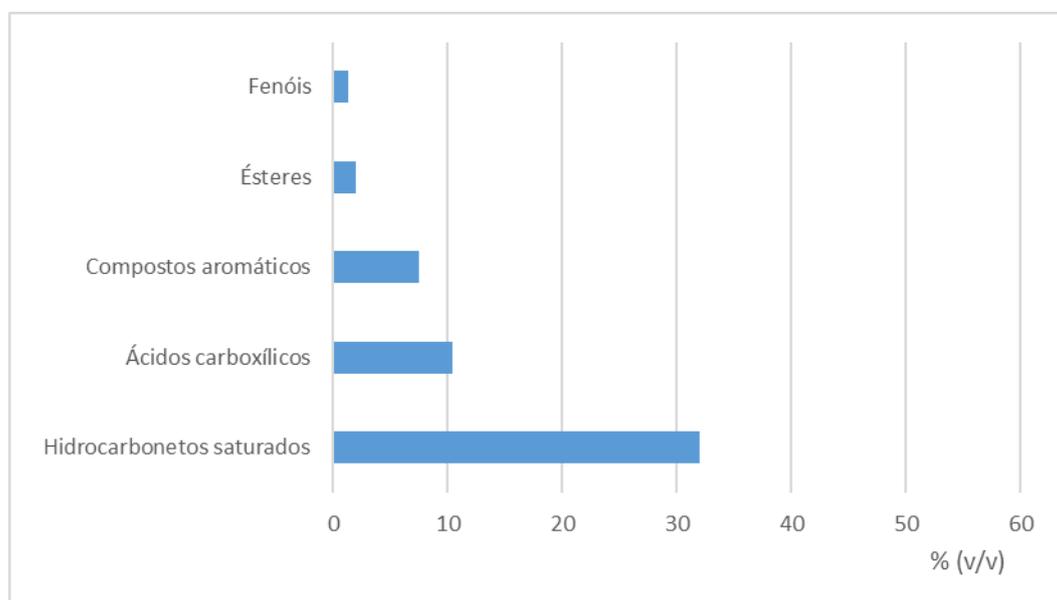


Figura 4.54- Percentagem volumétrica dos compostos químicos presentes no ensaio 10 FO.

Na composição da fase orgânica dos ensaios realizados com misturas, os compostos químicos predominantes comuns foram os hidrocarbonetos saturados, com concentrações entre 32 % (v/v) e 35 % (v/v), os compostos aromáticos, com valores variando entre 3,6 % (v/v) e 8,3 % (v/v), e os ácidos carboxílicos, cuja concentração oscilou entre 1,4 % (v/v) e 10,4 % (v/v).

#### 4.6.3 Composição de n-alcenos dos ensaios de repetibilidade

Na Figura 4.55, está representada a distribuição da produção de n-alcenos presentes nos ensaios de repetibilidade, podemos observar que os compostos C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> e C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> para os 3 ensaios encontram-se em maior quantidade na composição química do produto líquido do que os alcanos C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> e C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, isto significa que as reações de remoção de oxigénio por descarboxilação foram favorecidas em todos os ensaios, sendo que esta reação tende a remover uma unidade de carbono na forma de CO<sub>2</sub>, resultando na formação de hidrocarbonetos com número ímpar de átomos de carbono. Para além de n-alcenos houve também formação de iso-alcenos estes em pouca quantidade.

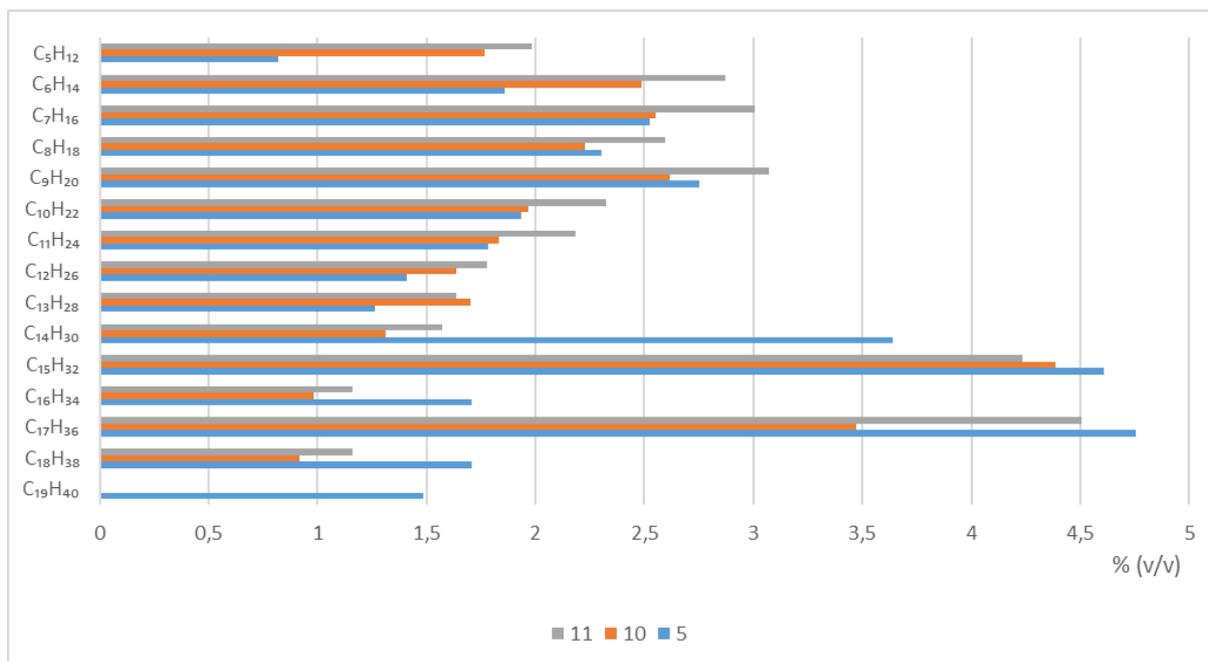


Figura 4.55- Percentagem volumétrica de n-alcenos presentes nos ensaios de repetibilidade. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min;400°C.

Os resultados indicam que no ensaio 11 a formação de hidrocarbonetos leves foi promovida significativamente, especialmente aqueles que se enquadram na faixa de carbono correspondente à gasolina (n-C<sub>5</sub> a n-C<sub>10</sub>) cerca de 18 % (v/v). Em contrapartida, o ensaio 5 apresentou o menor rendimento desses compostos leves com cerca de 12,1 % (v/v). Relativamente à produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel (n-C<sub>11</sub> a n-C<sub>20</sub>), o rendimento mais elevado foi observado no ensaio 5 cerca de 22,3 % (v/v), enquanto o ensaio 10 registou o menor valor com 16,6 % (v/v), Figura 4.56.

No estudo de Manrique, (2024) realizado com as condições experimentais mais próximas do presente estudo (mistura 40:60 de bio óleo/OAU) e na faixa de temperatura entre 250-350°C, verificou-se uma maior concentração de n-alcenos na gama característica do *diesel* (n-C<sub>11</sub> a n-C<sub>20</sub>). As principais cadeias lineares de alcanos produzidas situaram-se no intervalo de n-C<sub>15</sub> a n-C<sub>18</sub>, com destaque para o n-C<sub>17</sub>, que apresentou o pico máximo de produção, correspondendo a aproximadamente a 12% (v/v). Seguiram-se o n-C<sub>15</sub>, com 6% (v/v), o n-C<sub>18</sub>, com 4% (v/v), e o n-C<sub>16</sub>, com 2% (v/v).

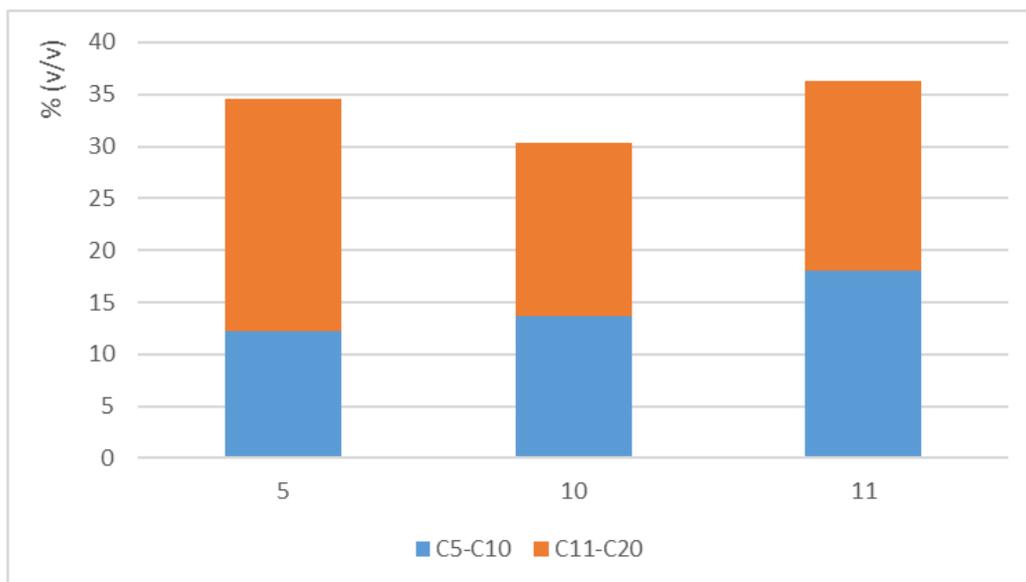


Figura 4.56- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n-C<sub>5</sub> e n-C<sub>10</sub> e n-C<sub>11</sub> e n-C<sub>20</sub> dos ensaios de repetibilidade. Condições experimentais: pressão de 80 psi (0,55 MPa); TR=30 min;400°C.

Com o aumento da temperatura e da pressão, procurou-se compreender a influência destas variáveis no rendimento de produção de n-alcenos no ensaio de mistura. Na Figura 4.57, observa-se a comparação do produto líquido entre os ensaios 11 e 12. O ensaio 11 foi selecionado de entre os ensaios de repetibilidade para a comparação com o ensaio 12, por apresentar a maior percentagem volumétrica de hidrocarbonetos saturados e menor percentagem de ácidos carboxílicos na sua composição de FO, destacando-se como o ensaio com melhores resultados de conversão de ácidos gordos.

Por comparação verificou-se uma redução no rendimento do ensaio 12 de n-alcenos de cadeia longa n-pentadecano (n-C<sub>15</sub>) com a concentração de 1,7% (v/v) e n-heptadecano (n-C<sub>17</sub>) com o valor de 1,7% (v/v) e um leve aumento na formação de hidrocarbonetos de cadeias médias, como o n-heptano (n-C<sub>7</sub>) com a concentração de 2,6 % (v/v) e o n-hexano (n-C<sub>6</sub>) com o valor de 2,2% (v/v) que podem ser atribuídos ao aumento de craqueamento térmico devido ao aumento de temperatura, enquanto que o ensaio 11 teve maior quantidade de n-alcenos de cadeia longa como o n-pentadecano (n-C<sub>15</sub>) com a concentração de 4,2% (v/v) e n-heptadecano (n-C<sub>17</sub>) com o valor de 4,5% (v/v) indicando uma maior eficiência na ocorrência de reações de desoxigenação e de hidrogenação. Em termos de rendimento de compostos aromáticos, no ensaio 12 observa-se maior quantidade de compostos aromáticos policíclicos tais como o naftaleno (1,9 % (v/v)), 2-metilnaftaleno (1,8% (v/v)) e 9H-floreno,9-metil (1,3 % (v/v)). Estes resultados indicam que as mudanças das condições de estudo conduziram à promoção das reações de aromatização e condensação, convertendo compostos aromáticos simples em compostos aromáticos mais complexos (Zhang, 2013). No ensaio 11 houve um predomínio de compostos aromáticos simples como o tolueno 1,3% (v/v) e 1,3-dimetilnaftaleno 1% (v/v), com menor formação de compostos policíclicos. Este comportamento sugere condições que favorece a ciclização, mas limitam a condensação aromática, em termos de compostos oxigenados, o ensaio 11 apresentou 1,4% (v/v) de ácido palmítico refletindo uma menor eficiência na desoxigenação em comparação com o ensaio 12 onde não houve formação destes compostos na fase orgânica, indicando assim uma maior eficiência nas reações de desoxigenação devido ao aumento das condições dos parâmetros de estudo. Sendo os compostos aromáticos os compostos predominantes na sua composição com uma concentração de 38% (v/v), de acordo com a literatura o aumento da temperatura e pressão levou à promoção das reações de ciclização, o que conduziu ao menor rendimento de hidrocarbonetos saturados (Pinto et al, 2012; Manrique, 2024) que foi cerca de 18,8% (v/v).

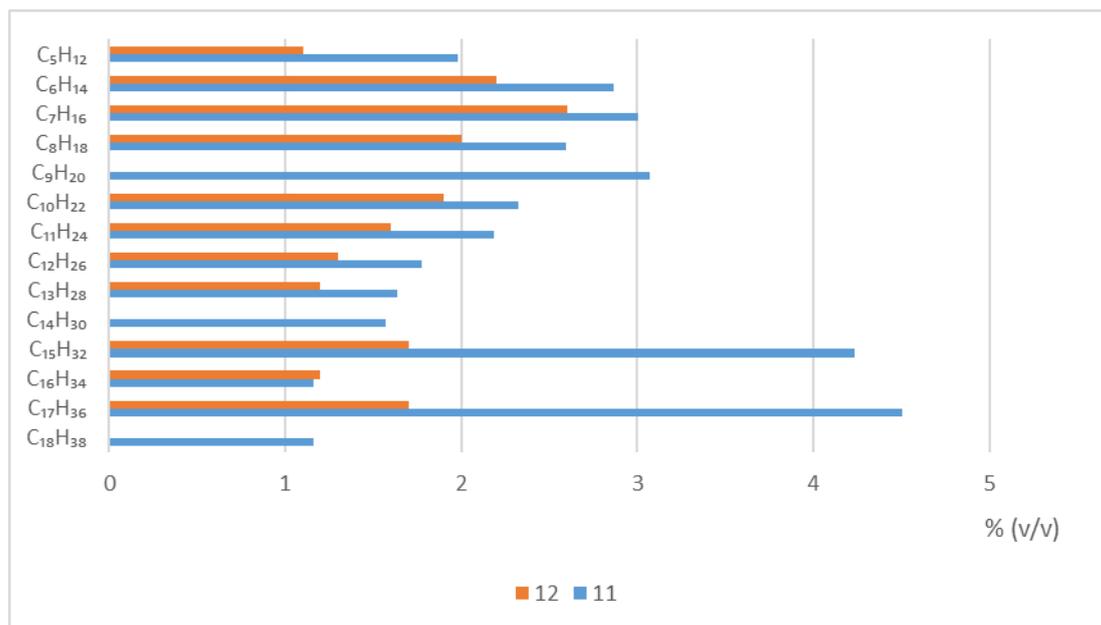


Figura 4.57- Percentagem volumétrica de n-alcenos que constituem o produto líquido FO dos ensaios 11 e 12. Condições experimentais: sob pressão 80 e 160 psi; TR=30 min;400 e 440°C respetivamente.

Pela análise da Figura 4.58, o ensaio 11 demonstrou ter uma maior capacidade de rendimento de n-alcenos na faixa de C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub> (*diesel*) de 18,2% (v/v) esse rendimento de n-alcenos (C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub>) diminuiu no ensaio 12 para 8,7% (v/v), como explicado anteriormente houve um maior consumo de n-alcenos de cadeia longa com a mudança das condições experimentais, promovendo reações de aromatização e de craqueamento, já para os n-alcenos na faixa da gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) o ensaio 11 teve um rendimento de 18% (v/v) diminuindo para 9,8% (v/v) no ensaio 12.

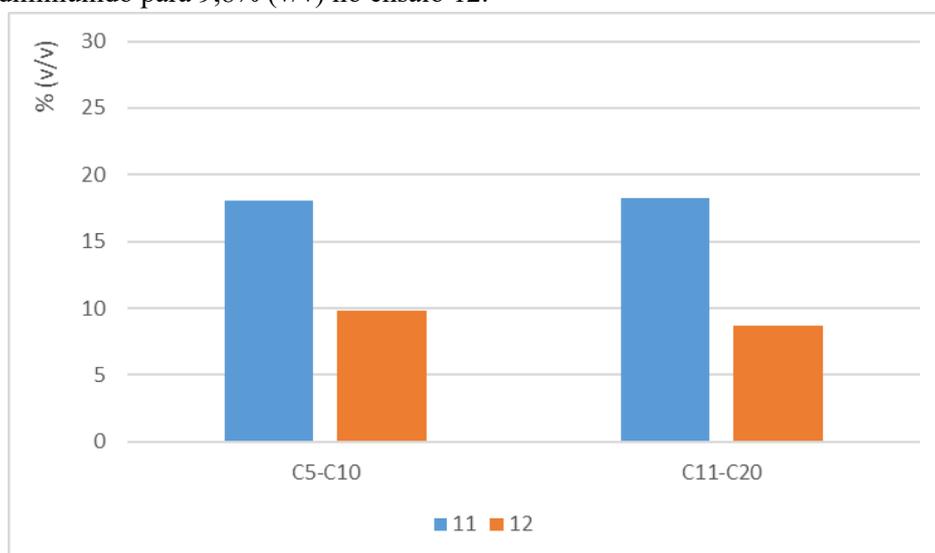


Figura 4.58- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n-C<sub>5</sub> e n-C<sub>10</sub> e n-C<sub>11</sub> e n-C<sub>20</sub> dos ensaios 11 e 12. Condições experimentais: sob pressão 80 e 160 psi; TR=30 min;400 e 440°C respetivamente.

Por fim procedeu-se à comparação do rendimento de n-alcenos no ensaio 12 com o ensaio 9, Figura 4.59, com o objetivo de avaliar o impacto da mistura de matérias-primas na proporção de 50:50 (bio óleo e óleo alimentar usado) no rendimento de n-alcenos na fase orgânica. Esta análise é relevante para compreender o efeito da presença do bio óleo na eficiência do rendimento de n-alcenos.

Pela análise da Figura 4.60, observa-se que o ensaio 9 apresentou um rendimento total superior de n-alcenos tanto na faixa de gasolina ( $C_5$ - $C_{10}$ ) como na faixa do diesel ( $C_{11}$ - $C_{20}$ ) com os valores de 14,51% (v/v) e 13,43% (v/v), respetivamente. Em contraste, no ensaio 12 verificou-se uma diminuição significativa no rendimento de n-alcenos, com 9,80% (v/v) para a faixa da gasolina e 8,70% (v/v) para a faixa do diesel.

Esta redução no rendimento pode ser atribuída à elevada presença de compostos oxigenados na composição do bio óleo. A presença desses compostos promove reações secundárias, como o craqueamento térmico e a aromatização, demonstrando que a presença de bio óleo na mistura contribuiu para a diminuição da eficiência de rendimento de n-alcenos líquidos quando comparado com o ensaio 9.

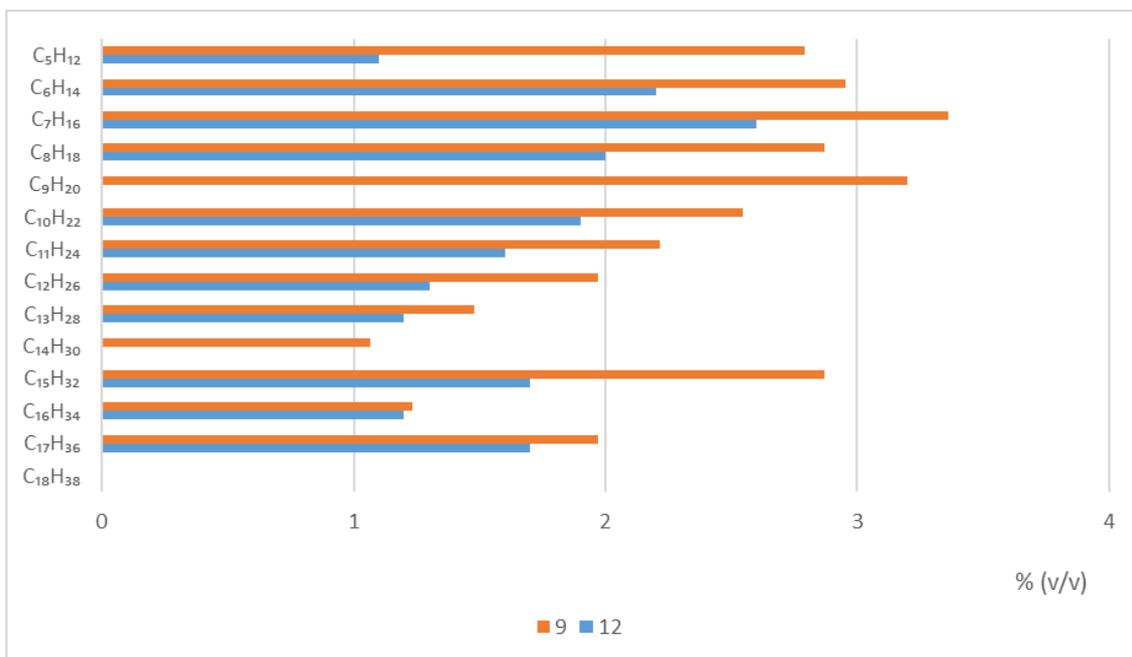


Figura 4.59- Percentagem volumétrica de n-alcenos dos ensaios 9 e 12. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C respetivamente.

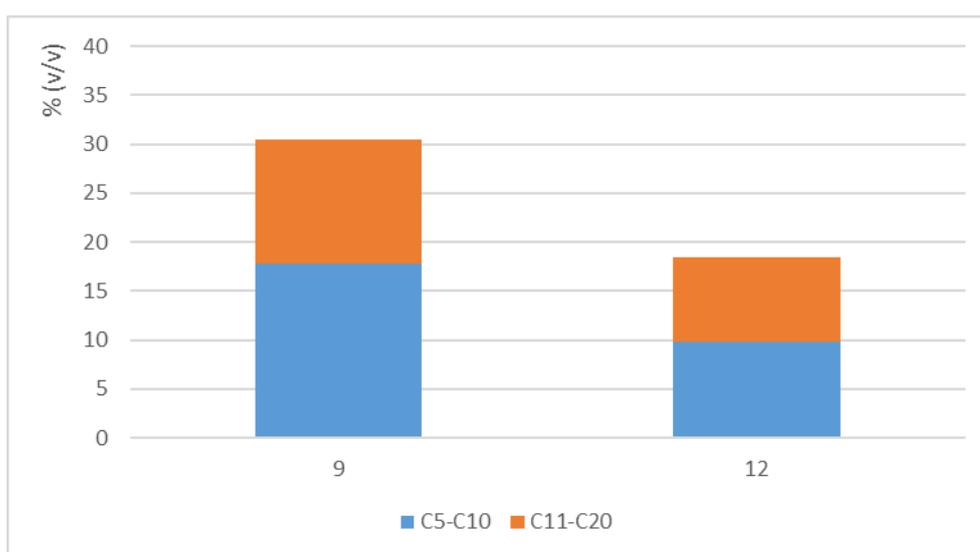


Figura 4.60- Percentagem volumétrica de n-alcenos com o número de átomos de carbono entre n- $C_5$  e n- $C_{10}$  e n- $C_{11}$  e n- $C_{20}$  dos ensaios 9 e 12. Condições experimentais: 160 psi (1,1 MPa); TR=30 min; 440°C respetivamente.

## 5 Conclusão

Nas últimas décadas, tem-se verificado um crescente interesse a nível global no desenvolvimento e integração de biocombustíveis avançados como uma estratégia fundamental para a mitigação das emissões de dióxido de carbono e para a transição para sistemas energéticos mais sustentáveis. Este interesse tem sido impulsionado por compromissos internacionais com a neutralidade carbónica, bem como pela necessidade de descarbonizar sectores onde a eletrificação direta apresenta limitações, como é o caso dos transportes. Projeções recentes indicam que a procura por biocombustíveis poderá mais do que duplicar até ao final da presente década, com um papel cada vez mais relevante atribuído aos biocombustíveis de segunda geração, produzidos a partir de resíduos e matérias-primas não alimentares. Neste contexto, torna-se evidente a importância de estudos que explorem rotas tecnológicas promissoras, como a hidrodessoxigenação, e a otimização das condições operatórias envolvidas nesses processos. Sendo o seu grande desafio encontrar as condições ideais de temperatura, tempo de reação, tipo de reator e pressão inicial de H<sub>2</sub>.

Nos ensaios realizados observou-se no estudo de rendimento de FO os fatores que tiveram mais influência foi o de composição de mistura, pela análise do DOE estudado,  $b_3 = 2,93$  e o fator de interação da temperatura com a composição de mistura que apresentou o mesmo valor absoluto, o sinal positivo destes fatores indicam que com o aumento de OAU na mistura favorece o rendimento de FO enquanto que o de **bio óleo** reduz significativamente, como também a diferença de rendimento de FO consoante a matéria-prima e a temperatura usada, sendo consistente com os resultados estudos no presente estudo, de seguida os coeficientes quadráticos  $b_{11}$  e  $b_{22}$  apresentaram o mesmo valor de  $-2,76$  sugerindo que aumentos excessivos tanto de temperatura como pressão inicial de H<sub>2</sub> podem ter comportamentos limitantes no rendimento de FO. O estudo de rendimento de FO, é crucial, sendo que este produto está diretamente relacionado com a qualidade e rendimento do produto líquido desejado da reação de HDO.

Já no estudo do rendimento de produto sólido, o rendimento deste fator é importante sendo que permite avaliar o impacto da formação de coque na desativação da ação catalítica do catalisador na conversão de matéria-prima no processo de HDO. O coeficiente individual  $b_3$  referente à composição de misturas apresentou o maior impacto significativo para o rendimento de produto sólido comparados com os restantes fatores isto indicando que o tipo de matéria-prima teve maior impacto na sua produção. No estudo do fator de **rendimento do produto gasoso**, o fator da temperatura apresentou-se como o fator com a maior influência  $b_1 = 1,76$  de seguida o fator de pressão inicial de H<sub>2</sub>  $b_2 = 0,57$ , sendo também relevante o fator da interação da temperatura com a composição da mistura  $b_{13} = 0,47$  em termos de coeficientes quadráticos  $b_{11}$  e  $b_{22}$  apresentaram o mesmo valor de  $-0,46$  sugerindo que aumentos excessivos tanto de temperatura como pressão inicial de H<sub>2</sub> podem ter comportamentos limitantes no **rendimento do produto gasoso**. O produto gasoso era composto, principalmente por CO<sub>2</sub>, CO e hidrocarbonetos gasosos desde o CH<sub>4</sub>, sendo os principais metano, etano e propano.

No estudo da influência da temperatura, foram realizados ensaios a 300°C e 440°C, com pressão inicial de 160 psi e tempo de reação de 30 minutos, O melhor rendimento de n-alcanos na fase líquida foi observado no ensaio só com OAU a 440°C e 160 psi (1,1 MPa), onde se obteve a concentração de 30,53% (v/v) de n-alcanos, sendo os principais compostos formados o n-C<sub>17</sub> e n-C<sub>15</sub>, resultado da predominância das reações de descarboxilação e descarbonização. O modelo de desenho fatorial demonstrou que o aumento da temperatura promoveu a formação de hidrocarbonetos de cadeia curta devido ao incremento das reações de craqueamento térmico. Nos ensaios só com bio óleo, verificou-se uma maior produção de compostos oxigenados na fase líquida, refletindo uma menor eficiência na

remoção de oxigénio quando comparada com o OAU. Adicionalmente, observou-se que a formação de hidrocarbonetos gasosos aumentou com a temperatura, especialmente em condições onde o bio óleo foi utilizado como matéria-prima.

No estudo da influência da pressão inicial de H<sub>2</sub>, os ensaios foram conduzidos a 14 psi (0,09 MPa) e 160 psi (1,1 MPa), mantendo-se o tempo de reação de 30 minutos. Os ensaios que apresentaram melhor rendimento de n-alcenos foram os que tiveram a temperatura de estudo 440°C constituídos por OAU. No ensaio sob pressão inicial de H<sub>2</sub> de 14 psi foi obtido rendimento de n-alcenos da faixa característica da gasolina C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> de 19,4 % (v/v) para o ensaio à mesma temperatura de estudo sob pressão de 160 psi obteve-se o rendimento de 17,7% (v/v), já para a faixa característica do *diesel* C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub> foi obtido no ensaio de pressão inicial mais baixa o valor de 12,0 % (v/v), com o incremento da pressão inicial de H<sub>2</sub>, o ensaio sob pressão de 1,1 MPa apresentou o valor de 12,8% (v/v), a mesma correlação foi observada no estudo de Bezergianni et al 2012, com o incremento da pressão inicial de H<sub>2</sub> o rendimento dos compostos da faixa característica da biogolina diminuiu, enquanto que o rendimento dos compostos da gama característica de biogóleo aumentou.

A modelação dos ensaios revelou que a elevação da pressão inicial de H<sub>2</sub> favoreceu a conversão de compostos oxigenados e promoveu a formação de hidrocarbonetos saturados. Além disso, verificou-se que uma maior disponibilidade de hidrogénio na reação promoveu a remoção de oxigénio por hidredesoxigenação em detrimento da descarboxilação e da descarbonilação, resultando numa menor produção de CO<sub>2</sub> e num aumento da produção de hidrocarbonetos líquidos. Observou-se ainda que, em condições de baixa pressão de hidrogénio, a formação de coque foi mais expressiva, devido à maior propensão dos compostos oxigenados e à polimerização.

No estudo da influência da composição das misturas, foram realizados ensaios com bio óleo e óleo alimentar usado na proporção de 50:50, sob condições de 400°C e 80 psi (0,55 MPa) com o objetivo de estudar a sua repetibilidade, bem como um ensaio adicional a 440°C e 1,1 MPa com o objetivo de estudar a sinergia entre as matérias-primas, às mesmas condições experimentais.

O ensaio que se destacou dos de repetibilidade foi aquele que apresentou menor rendimento de compostos oxigenados no seu produto líquido de FO como também o maior rendimento de n-alcenos sendo este o ensaio 11, onde se obteve 18,0% (v/v) de n-alcenos na faixa C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> e 18,2% (v/v) na faixa C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub> característicos do *diesel*.

Já com o incremento da temperatura de estudo e de pressão inicial de H<sub>2</sub>. Os resultados obtidos mostraram que este incremento levou a uma diminuição de rendimento de n-alcenos, observando diminuição de valores de n-alcenos tanto na faixa C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> como na faixa C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub> de 18,0% (v/v) e 18,2% (v/v) respetivamente do ensaio de mistura a 0,55 MPa e 400°C para 9,8% (v/v) e 8,7% (v/v) às condições experimentais de 440°C e 1,1 (MPa). Esta mudança de condições experimentais promoveu reações de aromatização e de craqueamento diminuindo a quantidade de n-alcenos com a promoção da formação de compostos aromáticos.

Já no estudo da sinergia entre matérias-primas às mesmas condições de temperatura e de pressão de estudo de 440°C e 1,1 MPa respetivamente, observou-se que o ensaio composto só por OAU, obteve melhor rendimento que o ensaio de mistura de OAU e bio óleo, obtendo valores de n-alcenos característicos da faixa da gasolina C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, 14,5% (v/v) comparado com os 9,8% (v/v) do ensaio 12 e para a faixa do *diesel* no ensaio de OAU foi obtido o valor de 13,4% (v/v) comparados com os 8,7 % (v/v) do ensaio mistura.

## 6 Críticas ao trabalho e sugestões de trabalho futuro

Apesar dos resultados obtidos ao longo deste estudo fornecerem contributos relevantes para a compreensão dos efeitos das variáveis operatórias no processo de hidrogenação de misturas contendo bio óleo e óleo alimentar usado, existem diversas limitações que importa reconhecer, bem como oportunidades para aprofundar a investigação futura.

Uma das principais limitações prende-se com a elevada persistência de compostos oxigenados na fase orgânica, mesmo após o tratamento catalítico. Este fenómeno foi particularmente evidente nos ensaios realizados exclusivamente com bio óleo como matéria-prima, onde se verificou uma baixa formação de n-alcenos, o que compromete a viabilidade do produto final como biocombustível de qualidade. Esta limitação poderá estar relacionada com uma pirólise insuficientemente eficiente, possivelmente devido à realização de um número reduzido de ciclos de reação. Assim, sugere-se que trabalhos futuros explorem a otimização prévia da etapa de pirólise, eventualmente com variações no número de ciclos, tempo de residência ou configuração do reator, de modo a potenciar a qualidade do bio óleo inicial e, por conseguinte, a eficácia do subsequente hidrotreamento.

Relativamente ao estudo do desenho fatorial do presente estudo, foi conduzido um estudo de desenho fatorial simples com o objetivo de avaliar o peso relativo dos coeficientes associados aos fatores estudados. Embora esta abordagem tenha permitido identificar os principais efeitos e interações relevantes, a análise poderia ter sido complementada com um estudo mais aprofundado de ANOVA (Análise de Variância), de modo a validar estatisticamente a significância dos coeficientes estimados no modelo. A implementação do teste de ANOVA permitiria, nomeadamente, distinguir de forma mais rigorosa quais os fatores que exercem um efeito estatisticamente significativo na resposta analisada, além de reforçar a robustez do modelo proposto. Esta análise adicional permitiria também uma melhor quantificação da variabilidade explicada e não explicada pelo modelo, contribuindo para uma interpretação mais crítica e fundamentada dos resultados experimentais.

Adicionalmente, recomenda-se a realização de uma análise económica detalhada que contemple os custos associados à matéria-prima, ao consumo energético de cada etapa do processo (pirólise, hidrotreamento). A natureza residual do bio óleo proveniente de resíduos florestais poderá, à partida, representar uma vantagem económica; no entanto, importa aferir até que ponto esta vantagem é efetiva ou se, pelo contrário, acarreta desafios técnicos e logísticos.

## 7 Referências

Aatola et al. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO<sub>x</sub>, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. SAE International Journal of Engines 2008, 1 (1), 1251–1262. <https://doi.org/10.4271/2008-01-2500>.

Adu-Mensah et al. A Review on Partial Hydrogenation of Biodiesel and Its Influence on Fuel Properties. Fuel 2019, 251, 660–668. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.036>.

Allen et al. Hydrogenation; 1981.

APA. Classificação de Resíduos | Agência Portuguesa do Ambiente. [apambiente.pt. https://apambiente.pt/residuos/classificacao-de-residuos](https://apambiente.pt/residuos/classificacao-de-residuos).

Attia et al. Upgrading of Oils from Biomass and Waste: Catalytic Hydrodeoxygenation. Catalysts 2020, 10 (12), 1381. <https://doi.org/10.3390/catal10121381>.

Barradas. Estudo Da Reacção de Hidrogenação de Misturas de Óleos de Origem Animal E Vegetal; 2013.

Bezergianni. Toward Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production. Effect of Pressure, H<sub>2</sub>/Oil Ratio, and Liquid Hourly Space Velocity. 2011. <https://doi.org/10.1021/ie200251a>.

BP. Statistical Review of World Energy 2022; 2022. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>.

Bridgwater et al. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. Biomass and Bioenergy 2012, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.

Bukhtiyarova et al. Comparative Study of Batch and Continuous Flow Reactors in Selective Hydrogenation of Functional Groups in Organic Compounds: What Is More Effective? International Journal of Molecular Sciences 2023, 24 (18), 14136. <https://doi.org/10.3390/ijms241814136>.

Cheng et al, S. Application, Deactivation, and Regeneration of Heterogeneous Catalysts in Bio-Oil Upgrading. Catalysts 2016, 6 (12), 195. <https://doi.org/10.3390/catal6120195>.

Cheng et al. In Situ Hydrodeoxygenation Upgrading of Pine Sawdust Bio-Oil to Hydrocarbon Biofuel Using Pd/c Catalyst. Journal of the Energy Institute 2017, 91 (2), 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.01.004>.

Dabros et al. Hydrodeoxygenation (HDO) of Aliphatic Oxygenates and Phenol over NiMo/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Reactivity, Inhibition, and Catalyst Reactivation. Catalysts 2019, 9 (6), 521. <https://doi.org/10.3390/catal9060521>.

Dagonikou et al. Co-Hydroprocessing of Light Cycle Oil with Waste Cooking Oil. Materials Today: Proceedings 2017, 5 (14), 27369–27376. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.053>.

DGEG. Biocombustíveis em Portugal. <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/energia/eficiencia-energetica/biocombustiveis/biocombustiveis-em-portugal/>.

Donnis et al. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes. Topics in Catalysis 2009, 52 (3), 229–240. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9159-Z>.

Energy Institute. Statistical Review of World Energy; 2024. <https://www.energyinst.org/statistical-review>.

Hao et al. Chemical Reactions in the Hydrothermal Liquefaction of Biomass and in the Catalytic Hydrogenation Upgrading of Biocrude. Green Chemistry 2021, 23 (4), 1562–1583. <https://doi.org/10.1039/D0GC02893B>.

Heriyanto et al. Synthesis of Green Diesel from Waste Cooking Oil through Hydrodeoxygenation Technology with NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. MATEC Web of Conferences 2018, 156, 03032. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815603032>.

Huber et al. Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures. Applied Catalysis A: General 2007, 329, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.002>.

Jankovic et al. Designing the Design of Experiments (DOE) – an Investigation on the Influence of Different Factorial Designs on the Characterization of Complex Systems. Energy and Buildings 2021, 250, 111298. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111298>.

Learidi et al. Experimental Design in Chemistry: A Tutorial. Data Handling in Science and Technology 2009, 652 (9), 469. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>.

Liu et al. Hydrotreatment of Vegetable Oils to Produce Bio-Hydrogenated Diesel and Liquefied Petroleum Gas Fuel over Catalysts Containing Sulfided NiMo and Solid Acids. Energy Fuels 2011, 25, 4675–4685. <https://doi.org/10.1021/ef200889e>.

LNEG. Relatório sobre o cumprimento dos critérios de sustentabilidade na produção e importação de biocombustíveis em portugal. <https://www.lneg.pt/o-lneg/ecs/>.

Manrique et al. Co-Hydrotreatment of Pyrolytic Lignin and Waste Cooking Oil to Produce Hydrocarbons. Energy & Fuels 2024, 38 (9), 7917–7928. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c05177>.

Montgomery et al. Design and Analysis of Experiments; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, 2017.

Mortensen et al. A Review of Catalytic Upgrading of Bio-Oil to Engine Fuels. Applied Catalysis A: General 2011, 407 (1–2), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.

Murti et al. Synthesis of Green Diesel through Hydrodeoxygenation Reaction of Used Cooking Oil over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Literature Review. AIP Conference 2020, 2217, 20006.

Neste Oil. HVO, Hydrotreated Vegetable Oil – A Premium Renewable Biofuel for Diesel Engines; 2014. <https://artfuelsforum.eu/wp-content/uploads/2018/05/Acrobat-Document-1.pdf>.

ODS • Objetivos Desenvolvimento Sustentável • BCSD Portugal. ODS - BCSD Portugal. <https://ods.pt>.

Paulo Marmé. Apenas 10% dos portugueses reciclam óleo alimentar usado. Welectric. <https://welectric.pt/2020/10/08/apenas-10-dos-portugueses-reciclam-oleo-alimentar-usado/>.

Pattanaik et al. Effect of Reaction Pathway and Operating Parameters on the Deoxygenation of Vegetable Oils to Produce Diesel Range Hydrocarbon Fuels: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2017, 73, 545–557. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.018>.

Pelemo et al. Hydro-Processing of Hybridized Used Cooking Oil into Hydrogenation Derived Renewable Diesel Using Local Heterogeneous Catalysts; 2020.

Perego et al. Diesel Fuel from Biomass. Catalysis Science & Technology 2012, 2 (9), 1776. <https://doi.org/10.1039/c2cy20326j>.

Pinto et al. Hydrogenation of Rapeseed Oil for Production of Liquid Bio-Chemicals. Applied Energy 2012, 102, 272–282. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.04.008>.

Pinto et al. Prediction of Liquid Yields from the Pyrolysis of Waste Mixtures Using Response Surface Methodology. Fuel Processing Technology 2013, 116, 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.012>.

Por Data. Produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis (%). Pordata.pt. [https://www.pordata.pt/sites/default/files/2024-10/Portugal\\_Producao-de-energia-eletrica-a-partir-de-fontes-renovaveis-percentagem.xlsx](https://www.pordata.pt/sites/default/files/2024-10/Portugal_Producao-de-energia-eletrica-a-partir-de-fontes-renovaveis-percentagem.xlsx).

Presidência do Conselho de Ministros. Resolução do Conselho de Ministros n.º 163/2017. Diariodarepublica.pt. <https://diariodarepublica.pt/dr/detalhe/resolucao-conselho-ministros/163-2017-114133883>.

PYRAGRAF.2023. <https://www.pyragraf.eu/en/home/>.

Renz, M. Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope. 2005, 2005 (6), 979–988. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400546>.

Solymosi et al. Motor Fuel Purpose Hydrogenation of Used Cooking Oils Motor Fuel Purpose Hydrogenation of Used Cooking Oils. 2013, 35. <https://doi.org/10.3303/CET1335225>.

Šimáček et al. Hydroprocessed Rapeseed Oil as a Source of Hydrocarbon-Based Biodiesel. Fuel 2009, 88 (3), 456–460. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.022>.

Stummann et al. New Insights into the Effect of Pressure on Catalytic Hydrolysis of Biomass. Fuel Processing Technology 2019, 193, 392–403. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.037>.

Tribunal de Contas. O Sistema Da UE Para a Certificação de Biocombustíveis Sustentáveis; 2016. [https://www.eca.europa.eu/lists/ecadocuments/sr16\\_18/sr\\_biofuels\\_pt.pdf](https://www.eca.europa.eu/lists/ecadocuments/sr16_18/sr_biofuels_pt.pdf).

Wang et al. Bio-Oil Stabilization by Hydrogenation over Reduced Metal Catalysts at Low Temperatures. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2016, 4 (10), 5533–5545. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01270>.

Xu et al. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reactor. Energy & Fuels 2019, 27 (1), 255–261. <https://doi.org/10.1021/ef3018173>.

Zhang et al. Hydroprocessing of Waste Cooking Oil over a Dispersed Nano Catalyst: Kinetics Study and Temperature Effect. 2013, 150–151, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.006>.

## 8 Anexos

### Anexo A equipamentos do laboratório



Figura A.1- Fotografia das Garrafas de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.



Figura A.2- Fotografia do controlador digital Parr (4842).



Figura A.3- Fotografia do forno utilizado no aquecimento da autoclave construído por Termolab – Fornos Elétricos, Lda.



Figura A.4- Fotografia da extração do produto gasoso para o medidor de volume, de modo a quantificar o seu volume.



Figura A.5- Fotografia do processo da análise química do produto gasoso pelo aparelho de cromatografia, Agilent / HP 6890.



Figura A.6- Fotografia da realização do ensaio experimental, representado o processo de aquecimento da autoclave pelo forno elétrico.



Figura A.7- Fotografia do exsicador utilizado para a secagem no processo de separação de produto líquido do sólido.



Figura A.8- Fotografia da autoclave na qual foram realizados os ensaios experimentais, construído em Hastelloy C-276 pela Parr Instruments.



Figura A.9- Fotografia do produto líquido obtido na realização dos diferentes ensaios experimentais feitos na presente dissertação.