

DORIN MISCENCO

---

# Recuperação e valorização de glicerol bruto da produção de biodiesel a partir de Óleos Alimentares Usados

---

*Projeto de Tese na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Senhor Professor António Portugal e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra*

**Supervisores:**

António Alberto Torres Garcia Portugal  
Abel Gomes Martins Ferreira

**Instituições**

CEM - Computational, Statistics and Materials, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra  
EGI - Energie Generation Industrie LDA.

Coimbra  
2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

*«Qualquer problema uma vez resolvido parece simples. Uma grande vitória, que hoje parece fácil, é resultado de uma série de pequenas vitórias que passaram despercebidas.»*

Paulo Coelho



## *Abstract*

Crude glycerol from biodiesel production is the main source for commercial glycerol used in various industries. However, existing technologies for crude glycerol processing are economically challenging, especially for small and medium sized biodiesel plants.

Historical importance and current markets trends for glycerol production and consumption were briefly analyzed and described in order to predict glycerol market evolution. Due to strict environmental regulations, production of crude glycerol is expected to rise substantially until 2020 creating a great opportunity for economical profit from crude glycerol processing. Today a big effort is being made in research and development for new applications of glycerol in order to adapt the market for glycerol surplus originated by emerging biodiesel industry. This studies present promising results which may generate new potential industrial applications. Development of new applications and efficient processing methods is crucial for stability in future glicerol market.

This dissertation was elaborated in collaboration with a local small biodiesel producer. A purification process for low quality crude glycerol, based on physical and chemical separation steps was developed using experimental data. Economical feasibility of the process was analyzed and tested for various market scenarios.

A simple and cheap experimental procedure for glycerol purification was developed and described in order to provide simple and reproducible instructions for quality and process control in related future studies and process implementation. The most important results for the purification steps were presented. Using the proposed separation sequence, efective removal of Mater-Organic-Non-Glycerol (MONG) impurities and decolorization was observed. A yeild of approximately 50 % (% wt.) was obtained and a purity of the final product up to 94% glycerol was achieved. However, the ash content was only slightly reduced since the product still presents significant amounts of salts 3-4 %. Various techniques were used to indirectly characterize chemical compositions of the obtained samples presenting simple and reasonably accurate methods for crude glycerol characterization. Methods like Thermo-Gravimetric Analysis, Elemntal Analysis and chemical tritration are very useful tools in low-cost industrial applications.

Finally, the economical feasibility was analyzed for various market conditions in order to define the most profitable process configuration. A discontinuous, easy scalable, simple and relatively cheap process was designed in order to evaluate necessary capital investment, which is estimated near 1 million euros. It was concluded that the proposed process sequence is economically viable with present market prices, presenting a Net Present Value at the end of the project of 455 thousands euros. It was also noted that for 10 times the base capacity the profitability is much higher giving a final NPV of approximately 11 million euros, showing great economical interest for medium-sized biodiesel plants or even for plants dedicated solely for crude glycerol processing, which can yield large profits especially when large quantity of cheap crude glycerol is available.



## *Resumo*

O glicerol bruto subproduto da produção do glicerol bruto é a principal fonte para o glicerol comercial usado em várias indústrias. No entanto, as tecnologias existentes para processamento do glicerol bruto são economicamente desfavoráveis, especialmente para pequenos e médios produtores de biodiesel.

A importância histórica e as atuais tendências da produção e do consumo do glicerol foram brevemente descritos e analisados de modo a prever a evolução futura do mercado. Devido aos regulamentos ambientais estritos definidos, espera-se um crescimento substancial na produção do glicerol bruto até 2020, criando grandes oportunidades proveitosas económicas no processamento do glicerol bruto. Atualmente, um grande esforço é feito em investigação e desenvolvimento de novas aplicações do glicerol, de modo a acomodar o mercado para o excesso do glicerol originado pelo crescimento rápido da indústria do biodiesel. O desenvolvimento de novas aplicações é de facto, fundamental para a estabilidade do futuro mercado do glicerol.

Este estudo foi efetuado em colaboração com um produtor local de biodiesel. Um processo de separação do glicerol bruto de baixa pureza, baseado em separações físico-químicas foi desenvolvido utilizando dados experimentais obtidos. A viabilidade económica do processo foi analisada para vários cenários da evolução do mercado. Foi desenvolvido e descrito um procedimento experimental simples e acessível para purificação do glicerol de modo a fornecer instruções simples e reproduzíveis para controlo de qualidade e do processo, servindo como base para eventuais estudos futuros.

Os resultados mais importantes para cada etapa de separação estão apresentadas. Utilizando a sequência de separações proposta remoção efetiva de impurezas orgânicas e descoloração foi observada. Uma recuperação de aproximadamente 50 % (m/m) foi obtida e uma pureza de glicerol no produto final de até 94 % foi atingida. No entanto o teor de cinzas foi reduzido ligeiramente uma vez que o produto final apresenta ainda quantidade considerável de sais 3-4 %. Várias técnicas de análise foram utilizadas para indiretamente caracterizar a composição química das amostras obtidas. Métodos como Análise termogravimétrica, Análise Elementar e titulação química são ferramentas de baixo custo muito úteis em aplicações industriais.

A viabilidade económica foi analisada para várias condições de modo a definir as configurações do processo mais economicamente favoráveis. Foi desenvolvido um processo descontínuo, facilmente expansível, simples e relativamente barato de modo a avaliar o investimento necessário para a capacidade de processamento considerada, estimado em perto de 1 milhão de euros. Foi concluído que o processo proposto é economicamente viável para atuais condições do mercado, apresentando um Valor Anual Líquido ao fim da vida de 455 mil euros. Ainda foi concluído que para um capacidade de processamento de 10 vezes maior a viabilidade é muito superior apresentando um VAL final de aproximadamente 11 milhões de euros com uma taxa de atualização de 10 %. Estes resultados apresentam grande interesse económico para produtores de biodiesel ou instalações dedicadas ao processamento do glicerol já que indicam grandes proveitos económicos especialmente quando grandes quantidades de glicerol bruto barato estão disponíveis.



# *Agradecimentos*

Agradeço imenso às várias pessoas que diretamente ou indiretamente me influenciaram na elaboração desta tese.

Sou extremamente grato ao professor António Portugal, pela disponibilidade, sabedoria e paciência demonstrada em todas as fases do desenvolvimento do trabalho.

Ao engenheiro Rui Moreira um especial obrigado, pelos ensinamentos importantes e extremamente úteis que partilhou comigo ao longo do desenvolvimento trabalho.

Ao professor Abel Ferreira pela apoio demonstrado no trabalho experimental.

À investigadora Paula Egas pela disponibilidade e ajuda importante na aprendizagem de elaboração de alguns ensaios laboratoriais.

Agradecimentos para a empresa Energie Generation Industrie pela oportunidade de estudo proporcionada e pelo apoio na elaboração do trabalho.

Quero também dizer um especial obrigado aos meus amigos e colegas que estiveram ao meu lado em momentos de grave desespero e sem os quais não teria tido forças para elaborar o presente estudo.

Aos pessoas mais importantes da minha vida, à minha mãe que me cresceu e me educou, ao meu pai que me ajudou e sustentou, aos meus irmãos pelo divertimento, à minha irmã pela beleza e carinho e à minha linda namorada pelo amor e a felicidade, eu agradeço do fundo do coração e dedico-vos este trabalho à vocês.



# Conteúdo

<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Organização do texto . . . . .	1
1.2 Importância histórica do glicerol . . . . .	2
1.3 Importância dos biocombustíveis nos transportes. . . . .	3
1.4 Características do glicerol . . . . .	7
1.5 Apresentação da empresa . . . . .	9
<b>2 Métodos de valorização do glicerol bruto</b>	<b>13</b>
2.1 Métodos de valorização . . . . .	13
2.2 Métodos bioquímicos . . . . .	13
2.3 Métodos termoquímicos . . . . .	14
2.3.1 Combustão . . . . .	14
2.3.2 <i>Steam reforming (SR)</i> . . . . .	15
2.3.3 <i>Autothermal Reforming</i> . . . . .	15
2.4 Métodos químicos catalíticos . . . . .	15
2.4.1 1,3-Propanodiol . . . . .	15
2.4.2 Acetais e triacetina . . . . .	16
2.4.3 Acroleína . . . . .	16
2.4.4 Éters . . . . .	17
2.5 Métodos de purificação . . . . .	17
2.5.1 Destilação a vácuo . . . . .	18
2.5.2 Tratamentos físico-químicos . . . . .	18
2.5.3 Tratamento por troca iônica . . . . .	19
2.5.4 Processos eletrolíticos . . . . .	20
2.5.5 Filtração com membranas . . . . .	20
<b>3 Procedimento experimental</b>	<b>27</b>
3.1 Descrição dos métodos . . . . .	28
3.2 Acidificação do glicerol bruto. . . . .	29
3.2.1 Materiais e reagentes . . . . .	29
3.2.2 Procedimento . . . . .	29
3.3 Neutralização . . . . .	31
3.3.1 Materiais e reagentes . . . . .	31
3.3.2 Procedimento . . . . .	32
3.4 Extração Líquido-Líquido . . . . .	32
3.4.1 Materiais e reagentes . . . . .	33

3.4.2	Procedimento . . . . .	33
3.5	Adsorção em carvão ativado . . . . .	35
3.5.1	Materiais e reagentes . . . . .	35
3.5.2	Procedimento . . . . .	36
3.6	Filtração . . . . .	36
3.6.1	Materiais e reagentes . . . . .	36
3.6.2	Procedimento . . . . .	37
3.7	Teste de pureza do glicerol . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Apresentação de resultados</b>	<b>41</b>
4.1	Caracterização de glicerol bruto. . . . .	41
4.1.1	Análise de proximidade . . . . .	42
4.2	Acidificação . . . . .	44
4.2.1	Observações e recomendações . . . . .	44
4.2.2	Quantidade de reagente . . . . .	48
4.2.3	Caracterização das fases . . . . .	53
4.2.4	Frações volumétricas das fases . . . . .	55
4.2.5	Teor de sólidos . . . . .	60
4.2.6	Quantidade de sólidos . . . . .	63
4.2.7	Pureza de glicerol . . . . .	66
4.3	Extração Líquido-Líquido . . . . .	68
4.3.1	Escolha do melhor solvente . . . . .	68
4.3.2	Resultados para o metanol . . . . .	69
4.4	Teor de água presente . . . . .	70
4.4.1	Glicerol pre-tratado . . . . .	71
4.4.2	Glicerol enriquecido e solvente recuperado . . . . .	72
4.5	Análises de validação . . . . .	73
4.5.1	Análise elementar . . . . .	73
4.5.2	Análise de proximidade . . . . .	75
4.6	Adsorção em carvão ativado . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Potencial económico</b>	<b>81</b>
5.1	Balanços mássicos preliminares . . . . .	81
5.2	Potencial económico preliminar . . . . .	83
5.3	Descrição do processo . . . . .	84
5.3.1	Diagrama do processo . . . . .	84
5.3.2	Balanços mássicos rigorosos . . . . .	88
5.4	Dimensionamento . . . . .	89
5.4.1	Principais equipamentos . . . . .	89
5.4.2	Permutadores . . . . .	92
5.4.3	Bombas e filtros . . . . .	93
5.5	Análise financeira . . . . .	94
5.5.1	Custo de investimento . . . . .	94
5.5.2	Custo de operação . . . . .	95
5.5.3	Avaliação financeira . . . . .	96
5.5.4	Análise de sensibilidade . . . . .	98
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Resultados e ensaios laboratoriais</b>	<b>109</b>



A.1	Preparação das soluções . . . . .	109
A.2	Densidade de amostras . . . . .	109
A.3	Calibração dos métodos . . . . .	110
A.4	Ensaio de acidificação . . . . .	112
A.5	Ensaio de neutralização . . . . .	115
A.6	Frações volumétricas das fases . . . . .	117
A.7	Resultados para ensaios de extração com solvente . . . . .	119
A.8	Resultados do teor da água . . . . .	121
A.9	Resultados da pureza do glicerol . . . . .	123
<b>B</b>	<b>Rotinas Computacionais em Matlab</b>	<b>125</b>
B.1	Análise de TGA . . . . .	125
B.2	Tratamento para Análise Elementar . . . . .	127
B.3	Balanço Preliminar . . . . .	128
B.4	Dimensionamento dos equipamentos . . . . .	131
<b>C</b>	<b>Custo dos principais equipamentos</b>	<b>137</b>
C.1	Custos dos equipamentos . . . . .	137
<b>D</b>	<b>Propriedades das correntes</b>	<b>139</b>



# Lista de Figuras

1.1	Produção global de biodiesel para o período entre 1990 - 2003. . . . .	4
1.2	Produção de biodiesel e previsões futuras nos principais países europeus. . . . .	5
1.3	Evolução histórica e previsões futuras para o mercado do glicerol entre 2000 e 2024. . . . .	5
1.4	Produção de biodiesel e previsões futuras nos principais países europeus. . . . .	6
1.5	Reação de transesterificação dos óleos vegetais . . . . .	7
1.6	Espectro mássico de uma amostra representativa de glicerol bruto obtido com cromatografia gasosa. . . . .	8
1.7	Representação esquemática do processo de transesterificação com catalise homogénea alcalina utilizado na EGI. . . . .	10
2.1	Potenciais vias valorização do glicerol. . . . .	13
3.1	Representação esquemática de todos os procedimentos efetuados no laboratório, para a purificação do glicerol bruto. . . . .	28
3.2	Instalação laboratorial para acidificação de glicerol bruto, similar ao ensaio de neutralização. . . . .	30
3.3	Instalação laboratorial de destilação a vácuo. . . . .	34
3.4	Representação da reta de calibração para o teste de análise de glicerol. Calculada a partir de regressão linear dos dados experimentais. . . . .	38
4.1	Amostra de glicerol bruto (GB) após aquecimento e homogeneização. . . . .	42
4.2	Variação da massa de amostra de glicerol bruto e de glicerol puro com a temperatura durante um aquecimento gradual até 600 °C. . . . .	43
4.3	Variação da massa de amostra de glicerol bruto e de glicerol puro com a temperatura durante um aquecimento gradual até 600 °C. . . . .	44
4.4	Formação de mistura coloidal devido a elevada velocidade de agitação. . . . .	45
4.5	Exemplo de resultado e medição efetuadas nos ensaios de acidificação. . . . .	46
4.6	Exemplo de ensaio de acidificação com ácido sulfúrico para pH 1(esquerda), 2,5(meio) e 4(direita). . . . .	47
4.7	Quantidade de ácido sulfúrico comercial (96 %) utilizado na acidificação . . . . .	49
4.8	Quantidade de ácido fosfórico (85 %) utilizado na acidificação . . . . .	50
4.9	Quantidade de base utilizada para neutralização de fase de glicerol acidificada com ácido sulfúrico e após filtragem de precipitados. . . . .	51
4.10	Quantidade de base utilizada para neutralização de fase de glicerol acidificada com ácido fosfórico e após filtragem de precipitados. . . . .	52
4.11	Gráfico das frações volumétricas de cada camada obtida nos ensaios de acidificação de glicerol bruto utilizando ácido fosfórico concentrado. . . . .	56
4.12	No gráfico estão apresentados as frações volumétricas de cada camada obtida no ensaio de acidificação de glicerol bruto, neste caso foi utilizado ácido fosfórico concentrado para investigação da influencia da temperatura. . . . .	57

4.13	No gráfico estão apresentados as frações volumétricas médias de cada camada obtida nos ensaios de acidificação GB, neste caso foi utilizado solução 3 M de ácido sulfúrico. . . . .	59
4.14	Fração mássica das espécies originadas na dissociação do $H_3PO_4$ com variação de pH. . . . .	61
4.15	Fração mássica das espécies originadas na dissociação do $H_2SO_4$ com variação de pH. . . . .	63
4.16	Aspeto dos sólidos precipitados filtrados e secos para os dois ácidos, $H_3PO_4$ amostras do topo, $H_2SO_4$ amostras do fundo, de lado direito estão os sais removidos após acidificação e de lado esquerdo sais removidos após a neutralização. . . . .	65
4.17	Variação da percentagem de água presente em amostras de fase de glicerol pre-tratado, com a variação do pH do passo de acidificação para os dois ácidos utilizados. . . . .	71
4.18	Variação da percentagem de água presente em amostras de glicerol enriquecido e solvente recuperado, com a variação do solvente e das frações volumétricas usadas. . . . .	73
4.19	Resultados de análise termogravimétrica para amostras de antes e depois de passo de acidificação. . . . .	76
4.20	Análise TGA para amostra de glicerol enriquecido após extração, utilizando ácido sulfúrico na acidificação. . . . .	77
4.21	Os resultados dos ensaios de descoloração da fase de glicerol. As amostras apresentadas são de esquerda para a direita: Fase de glicerol (FG) pre-tratada; FG adsorvida em CA granulada; FG adsorvida em CA granulada na presença de solvente (MeOH); FG adsorvida com 300 g/l de CA em pó fino na presença de solvente; FG adsorvida com 400 g/l de CA em pó fino com solvente; sendo a amostra mais a direita de glicerol puro de grau analítico. . . . .	79
5.1	Representação por blocos do processo de separação considerado. . . . .	82
5.2	Diagrama do processo . . . . .	86
5.3	Cash-Flow acumulado para o cenário base. . . . .	98
5.4	Cash-Flow acumulado do cenário I para vários preços do glicerol bruto. . . . .	99
5.5	Cash-Flow acumulado do cenário II para vários preços do glicerol bruto. . . . .	100
5.6	Cash-Flow acumulado do cenário III para várias capacidades de produção da planta. . . . .	101
5.7	Cash-Flow acumulado do cenário IV para vários preços do glicerol bruto. . . . .	103

# Lista de Tabelas

1.1	Propriedades do glicerol bruto retirados da literatura. . . . .	8
4.1	Resultados de composição de Glicerol Bruto disponibilizado pela empresa colaboradora. . . . .	42
4.2	Resultados para densidade das fases separadas, medida pelo método do picnómetro para uma temperatura de 50 °C em $kg/m^3$ . . . . .	54
4.3	Média da pesagem dos sólidos após filtração, lavagem e secagem do bolo	64
4.4	Fração mássica média de glicerol presente nas amostras de fase de glicerol após acidificação com ácido sulfúrico com e sem a fração mássica de água presente. . . . .	67
4.5	Fração mássica de glicerol em amostras de glicerol pré-tratado com ácido fosfórico considerando e sem considerar o teor de água medido nas amostras. . . . .	67
4.6	Propriedades e resultados do desempenho de solventes polares testados em ELL para 2 razões volúmicas. . . . .	68
4.7	Resultados para os sólidos removidos e fração de recuperação do metanol para o glicerol pre-tratado com os dois ácidos. . . . .	69
4.8	Fração mássica de glicerol em amostras de glicerol enriquecido com metanol para os dois ácidos utilizados. . . . .	69
4.9	Resultado de análise elementar em percentagem mássica de elementos .	73
4.10	Os modelos de composição calculados com base em algoritmos de otimização em Matlab . . . . .	74
4.11	As frações mássicas das amostras obtidas na análise termogravimétricos	77
5.1	Balances mássicos globais para as correntes principais e as frações de corte associadas a cada etapa de separação. . . . .	82
5.2	Custo das matérias e vendas dos produtos. . . . .	83
5.3	Balances mássicos parciais para todas as correntes, incluindo algumas propriedades importantes estimadas pelo Aspen Plus 8.6. . . . .	87
5.4	Dimensões e características dos principais equipamentos do processo . .	89
5.5	Dimensões e características dos permutadores de calor utilizados. . . . .	92
5.6	Potencia das bombas . . . . .	93
5.7	Dimensionamento aproximado dos filtros . . . . .	93
5.8	Custo total atualizado para cada equipamento. . . . .	95
5.9	Custos operacionais reais do processo . . . . .	96
5.10	Cálculo do Cash-Flow do projeto por um tempo de vida de 15 anos. . . .	97
5.11	Indicadores para cenários base . . . . .	97
5.12	Indicadores financeiros para os cenários considerados . . . . .	99
5.13	Indicadores financeiros para os cenários considerados . . . . .	100
5.14	Indicadores financeiros . . . . .	102
5.15	Indicadores financeiros . . . . .	102
A.1	Preparação de soluções . . . . .	109

A.2	Resultados para medições de densidade das amostras de fase organica (OP), fase de glicerol (GP) e do glicerol bruto (GB) . . . . .	109
A.3	Calibração para o método de análise química do teor de glicerol . . . . .	110
A.4	Calibração do aparelho Karl-Fischer para medição de teor da água . . . . .	111
A.5	Ensaio de acidificação com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 M . . . . .	112
A.6	Ensaio de acidificação com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 M . . . . .	113
A.7	Ensaio de acidificação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85 % . . . . .	114
A.8	Ensaio de neutralização KOH 12 M das amostras acidificadas com ácido sulfúrico . . . . .	115
A.9	Ensaio de neutralização com NaOH 12 M das amostras acidificadas com ácido sulfúrico . . . . .	115
A.10	Ensaio de neutralização com KOH 12 M das amostras acidificadas com ácido fosfórico . . . . .	116
A.11	Ensaio de neutralização com NaOH 12 M das amostras acidificadas com ácido fosfórico . . . . .	116
A.12	Frações volumétricas das fases obtidos nos ensaios de acidificação com ácido sulfúrico . . . . .	117
A.13	Frações volumétricas das fases obtidos nos ensaios de acidificação com ácido fosfórico . . . . .	118
A.14	Ensaio de ELL para solventes polares e apolares . . . . .	119
A.15	Ensaio de comparação para dois solventes polares . . . . .	119
A.16	Ensaio de ELL com metanol das amostras acidificadas com ácido fosfórico	120
A.17	Ensaio de ELL com metanol das amostras acidificadas com ácido sulfúrico	120
A.18	Teor de água em fase de glicerol acidificado com ácido sulfúrico . . . . .	121
A.19	Teor de água em fase de glicerol acidificado com ácido fosfórico . . . . .	121
A.20	Teor de água no glicerol enriquecido após acidificação com ácido sulfúrico	122
A.21	Teor de água no glicerol enriquecido após acidificação com ácido fosfórico conc. . . . .	122
A.22	Teor de água no glicerol enriquecido após acidificação com ácido fosfórico 3 M . . . . .	122
A.23	O teor de glicerol em amostras acidificadas com ácido sulfúrico . . . . .	123
A.24	Resultados de teor de glicerol em várias amostras obtidas acidificadas com ácido fosfórico . . . . .	123
A.25	O teor de glicerol em amostras acidificadas com ácido sulfúrico . . . . .	124
A.26	Teor de glicerol em amostras após extração com metanol . . . . .	124
A.27	Teor de glicerol em amostras após extração com metanol . . . . .	124
C.1	Dimensionamento e custos dos principais equipamentos . . . . .	137
C.2	Dimensionamento e custo dos permutadores . . . . .	137
C.3	Dimensionamento e custo das bombas . . . . .	138
C.4	Dimensionamento e custo dos filtros . . . . .	138
D.1	Balanços e propriedades das correntes obtidas no Aspen Plus 8.6 . . . . .	140

# Lista de abreviaturas

<b>AGL</b>	Ácidos Gordos Livres
<b>C</b>	Custo operacional
<b><math>C_{cap}</math></b>	Custo de capital
<b><math>C_{circ}</math></b>	Custo de capital circulante
<b>CA</b>	Carvão Ativado
<b>CF</b>	Cash Flow <b>CEPCI</b> Chemical Engineering and PlantCost Index
<b>CHP</b>	Combined Heat and Power
<b>D</b>	Depreciações
<b>EA</b>	Elemental Analysis
<b>ELL</b>	Extração Líquido-Líquido
<b>EGI</b>	Energie Generation Industrie LDA.
<b>GB</b>	Glicerol Bruto
<b>GC</b>	Gas Chromatography
<b>GEE</b>	Gases com Efeito Estufa
<b>FAME</b>	FattyAcids Methyl Esters
<b>FG</b>	Fase de Glicerol
<b>FO</b>	Fase Orgânica
<b>FS</b>	Fase Sólida
<b>IRC</b>	Imposto sobre o Rendimento de Pessoas Coletivas
<b>LIPOR</b>	Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto
<b>MONG</b>	Matter Organic Non Glycerol
<b>MWCO</b>	Molecular Weight Cut-Off
<b>OAU</b>	Óleos Alimentares Usados
<b>PEG</b>	PolyEtileno Glicol
<b>PES</b>	PolyEtherSulphone
<b>PR</b>	Período de Retorno
<b>PMMA</b>	polimetil-metacrilato
<b>PVA</b>	Álcool polivinílico
<b>PVDF</b>	Fluoreto de polivinilideno
<b>SR</b>	Supercritical Reforming
<b>SCWR</b>	Super-Crítical Water Reforming
<b>TBA</b>	Álcool butírico terciário
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica
<b>TIR</b>	Taxa com Interna de Rentabilidade
<b>V</b>	Vendas anuais
<b>VAL</b>	Valor Anual Líquido
<b>VR</b>	Valor Residual





# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Organização do texto

Este texto foi dividido em 6 capítulos onde foram abordados aspetos importantes do tema proposto.

No **Capítulo 1** foi efetuada uma análise ao mercado histórico e atual do glicerol revelando umas tendências da evolução do mercado e as suas necessidades atuais. Também foi efetuada uma breve descrição das propriedades físicas e químicas do glicerol bruto. Por fim é apresentada a empresa colaboradora que lançou a iniciativa de elaboração do presente estudo.

No **Capítulo 2** foi apresentada uma breve revisão de informação disponível na literatura de modo a obter uma visão geral sobre os meios atualmente existentes para a valorização e purificação de glicerol bruto. Os métodos mais favoráveis para purificação do glicerol foram discutidos e alguns potenciais métodos de valorização foram indicados.

No **Capítulo 3** encontra-se o procedimento experimental detalhado do processo estudado. Este permite sistematizar os métodos e materiais usados de modo a obter dados laboratoriais úteis e reprodutíveis para o controlo de qualidade e investigação laboratorial dentro da própria empresa.

No **Capítulo 4** são apresentados, resumidamente, os resultados laboratoriais mais importantes. Estes resultados permitem determinar o desempenho das etapas de separação utilizadas de modo a identificar o processo que apresenta maior potencial de valorização do glicerol bruto.

Por fim, no **Capítulo 5**, os resultados laboratoriais apresentados no capítulo anterior foram utilizados para desenvolver e avaliar economicamente o processo proposto de purificação do glicerol. Neste capítulo foram considerados os custos associados à implementação e operação do processo e os ganhos obtidos de modo a calcular os índices financeiros. Os índices financeiros são úteis para inferir a rentabilidade do processo sendo por isso uma informação muito valiosa para potenciais investidores.

A conclusão final do trabalho é apresentada no **capítulo 6** que inclui as ideias-chave e lições aprendidas com o presente estudo, como também algumas sugestões e ideias para futuros estudos.

## 1.2 Importância histórica do glicerol

O glicerol é um composto de extrema versatilidade técnica. Devido à sua combinação única de propriedades, o glicerol é utilizado em muitas áreas da indústria.

O glicerol é um álcool e líquido viscoso, solúvel em água, praticamente incolor, sem odor, higroscópico, virtualmente não tóxico para humanos e natureza, com um ponto de ebulição muito elevado ( $T_{eb} = 290\text{ °C}$ ).

Devido a esta combinação fora do comum das suas propriedades físicas e químicas, o glicerol apresenta mais de 2000 aplicações finais conhecidas, incluindo várias aplicações a grande escala.[1]

O glicerol é extensamente utilizado na área alimentar como humidificante, solvente, adoçante, conservante, espessante e *filler*.

Devido ao seu elevado conteúdo energético e capacidade de armazenar água ultimamente o glicerol está a ser testado também como bebida energética de efeito rápido.

No setor farmacêutico é utilizado como humidificante, conservante e lubrificante para um escoamento controlado dos produtos (pasta de dentes, champô, produtos de cuidados para pele e cabelo, sabões, xaropes etc.), na área química o glicerol é utilizado como componente base para produção de nitroglicerina, polímeros, catalisadores organometálicos, hidrogénio, éteres, propileno glicol, acroleína, etanol, epichloridrina, entre muitos outros compostos químicos. O glicerol também é utilizado na conservação do tabaco e como solvente nos cigarros elétricos atualmente em moda. [14]

Embora atualmente tenha um grande uso a nível global, o glicerol foi descoberto há pouco mais de 2 séculos, quando um químico suíço, W. Scheele, estava a aquecer uma mistura de azeite com monóxido de chumbo.

Posteriormente Scheele observou que o glicerol também se pode formar com outros metais e glicerídeos produzindo glicerol e sabão. [2]

O nome do glicerol, do grego *glykys* (doce), foi atribuído por um investigador de óleos e gorduras M. E. Cheverul em 1811. Em 1823 Cheverul também obteve a primeira patente para recuperação do glicerol da mistura dos óleos em meio alcalino.

No entanto, o glicerol não era industrialmente significativo até a invenção da dinamite pelo Alfred Nobel em 1866, depois de 20 anos de tentativas. A dinamite é nitroglicerina estabilizada com Kieselghur (terra de diatomáceas).

A invenção da dinamite permitiu ao glicerol influenciar decisivamente todo desenvolvimento industrial já que a dinamite permitiu a exploração de grandes quantidades de minerais e combustíveis das profundezas de rocha e terra. Desbloqueando o caminho para estes recursos, o glicerol permitiu produzir energia e químicos que foram utilizadas para acelerar drasticamente o progresso técnico da indústria.

Grandes quantidades de glicerol foram utilizadas na construção de vias ferroviárias e exploração mineira o que representa a base para o mundo industrializado de hoje.[3]

Pouco depois o glicerol tornou-se um recurso de elevada importância estratégica militar, especialmente durante momentos da primeira guerra mundial, quando a produção como subproduto não era suficiente para satisfazer a procura, surgiram as primeiras fábricas de glicerol produzido através da fermentação microbiana do açúcar, que é um processo economicamente desfavorável.

Em 1943 na Alemanha, um novo processo foi utilizado para produção de glicerol sintético através da cloração do propileno a altas temperaturas.

Depois da guerra, a produção de glicerol sintético aumentou globalmente representando aproximadamente 25 % do glicerol produzido nos últimos 60 anos.[4]

O glicerol sintético juntamente com o glicerol obtido como subproduto eram as maiores fontes de glicerol durante o último século, no entanto, desde 2003 a tendência tem mudado drasticamente devido ao aumento da produção de biodiesel causado pelas preocupações ambientais nos transportes.

Atualmente mais de 68 % do glicerol é produzido como subproduto da produção do biodiesel, usado principalmente no setor dos transportes.

Como resultado, o mercado do glicerol depende fortemente da quantidade produzida de biodiesel, que por sua vez depende da disponibilidade e do preço dos recursos fósseis e também dos incentivos legais para energias renováveis aplicados por lei.

### 1.3 Importância dos biocombustíveis nos transportes.

A ideia da utilização de biocombustíveis em motores de combustão interna não é nova. O próprio inventor, Rudolph Diesel desenhou o motor diesel para operar com uma grande variedade de combustíveis, mostrando especial interesse para o uso de óleos vegetais.

A primeira demonstração de um motor diesel a funcionar a óleo de amendoim foi efetuada em 1900, pelo pedido do governo Francês que estava interessado em uso de óleos como combustível nas suas colónias africanas.

No entanto, com a grande afluência de vários combustíveis fósseis baratos, incluindo o petro-diesel, os motores foram adaptados para o consumo de combustíveis fósseis, o que impossibilitou o uso de óleos vegetais na maior parte dos motores devido a elevada viscosidade dos óleos.

Em 1937, foi proposta uma solução viável para o problema da viscosidade. A quebra das moléculas dos óleos em ésters através do processo de transesterificação. Este processo permite uma redução efetiva da viscosidade dos biocombustíveis à base de óleos para uso nos motores diesel comuns. [15]

Durante todo século XX, os biocombustíveis líquidos foram na maior parte do tempo ignorados. Somente em momentos de baixa disponibilidade de fósseis, como a segunda guerra mundial e o embargo de 1970 é que os biocombustíveis líquidos surgiram temporalmente com algum interesse.

Durante a época dos 80 foram criados novos incentivos para o uso de biocombustíveis líquidos, nomeadamente a implementação de novas políticas de controlo de poluição para proteção do ambiente.

O preço elevado e limitações nas importações de fósseis também serviram para o crescimento dos biocombustíveis, já que estes contribuem para aumento da segurança e independência energética principalmente nos países europeus.

Foi na última década do milénio que as preocupações ambientais sobre o uso de fósseis começaram a marcar a história com eventos importantes como: *Toronto Conference on the Changing Atmosphere* em 1988, *IPCC's First Assessment Report* em 1990, *ECO-92* culminando com o Protocolo de Quioto em 1997. [16]

O protocolo de Quito, foi ratificado pela maior parte dos países sendo necessário efetuar uma reforma na política energética para garantir o cumprimento das metas ambientais estabelecidas.

Da figura 1.1 pode-se observar como estes acontecimentos históricos tiveram um impacto direto na produção de biodiesel observando-se um maior crescimento nos anos logo a seguir aos eventos referidos.

Este fato permite ilustrar a importância dos incentivos políticos e sociais para o desenvolvimento sustentável.

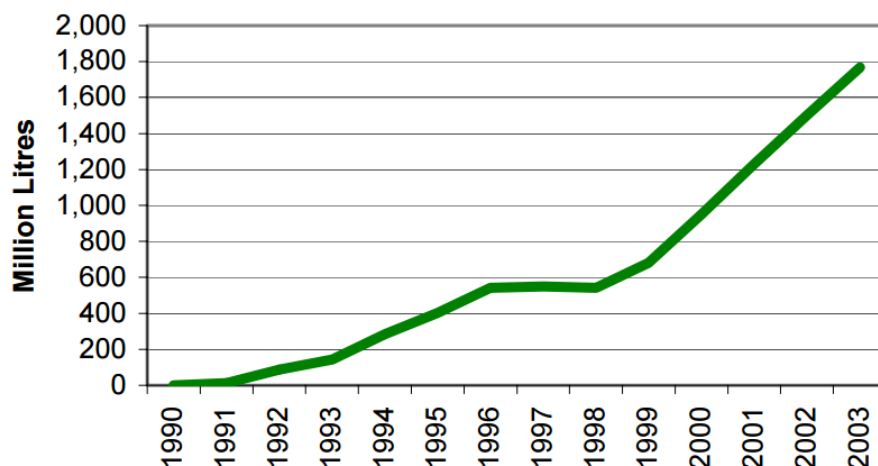


FIGURA 1.1: Produção global de biodiesel para o período entre 1990 - 2003. [5]

Especialmente durante a última década, como resultado das bonificações fiscais definidas por leis implementadas para a produção de biodiesel, foi observado um crescimento significativo da quantidade total de biodiesel produzida mundialmente.

Porém recentemente, com a expiração das isenções fiscais (para Portugal em 2011), a produção de biodiesel entrou num estado de estagnação como ilustrado na figura 1.2, já que os custos elevados de produção e baixo preço do petróleo de xisto, diminuiriam o interesse económico na produção do biocombustível.

De qualquer modo, devido ao decréscimo das reservas fósseis e o compromisso ambiental europeu o mercado do biodiesel, pelo menos na Europa, é esperado crescer substancialmente para cumprir com as normas estabelecidas legalmente.

Os objetivos ambientais para Europa estão definidas a curto prazo no programa Europa2020 (Diretiva 2009/28/CE) que define as políticas energéticas com os seguintes objetivos até 2020 [18]:

- 20 - 30 % redução de emissões de Gases com Efeito de Estufa (GEE) relativamente ao ano 1990.
- 20 % da toda energia consumida seja de origem renovável.
- Aumento de 20 % na eficiência energética.

Uma dos objetivos mais importantes a longo prazo foi definido pelo *Copenhagen Accord* como sucessor do Protocolo de Quioto e consiste na redução de emissões de GEE de modo a garantir com uma certeza de 80 % que o aquecimento global será inferior a 2 °C até 2050, o que se traduz numa redução para metade da quantidade de GEE emitidos em 2009. [19, 20]

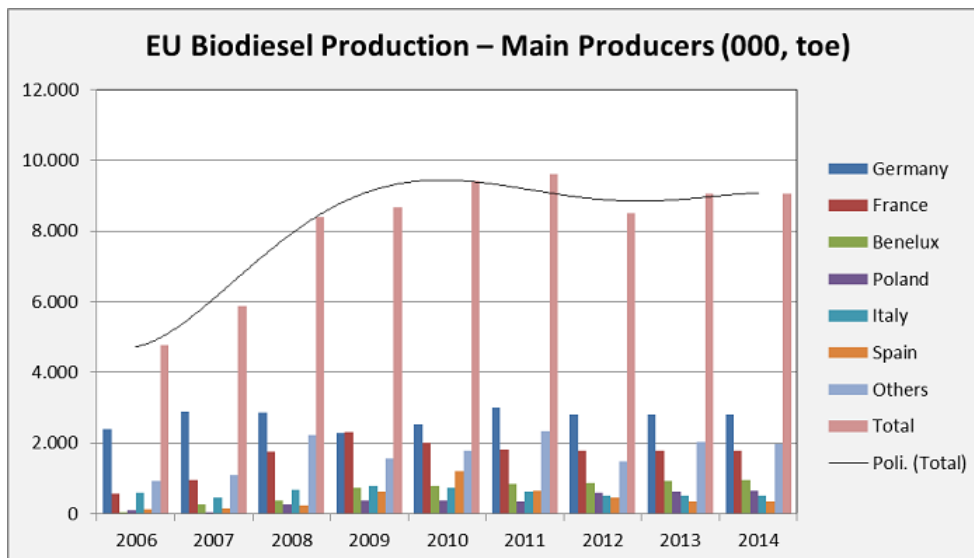


FIGURA 1.2: Produção de biodiesel e previsões futuras nos principais países europeus. [17]

De modo a cumprir este objetivo ambiental, é necessário criação de ferramentas legislativas, para garantir a continuidade dos esforços na proteção ambiental. Por exemplo em Portugal, a lei mais recente relativamente a energias renováveis (Decreto-Lei n.º 117/2010) cria mecanismos obrigatórios para promoção e apoio continuada tanto de biodiesel como outras energias renováveis de modo a garantir a produção necessária definida para o país. [6]

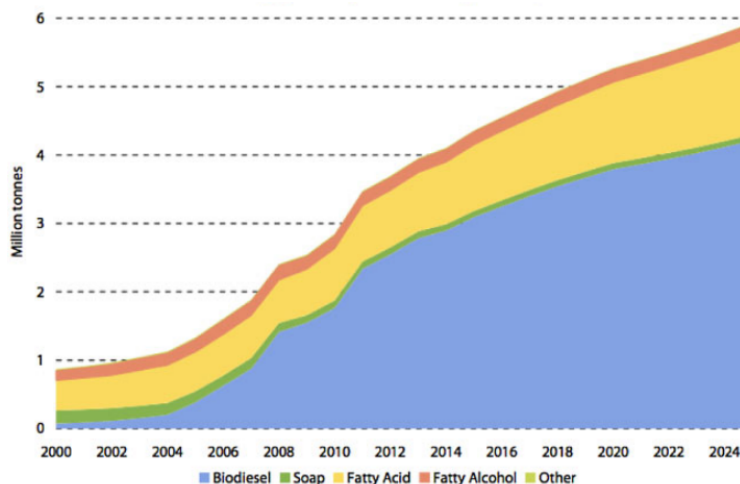


FIGURA 1.3: Evolução histórica e previsões futuras para o mercado do glicerol entre 2000 e 2024. [4]

Como resultado dos esforços efetuados para cumprir as metas ambientais propostas para 2020 e para aumento da independência energética das nações, o mercado do biodiesel esteve sempre em crescimento aumentando de 859 milhões de litros em 2001 para 15.760 milhões de litros em 2009 com um crescimento médio de 41.9 % CAGR. Para o período de 2009-2020 espera-se ainda um crescimento até 45.291 mas com uma taxa de crescimento mais baixa apresentando 10.1 % CAGR.[21]

Considerando que 10 % em massa de todo o biodiesel produzido corresponde a produção do glicerol, estima-se uma produção de 3.9 milhões de toneladas de glicerol por ano em 2020.

Sendo a indústria do biodiesel o maior produtor mundial de glicerol, espera-se que a produção de glicerol apresente a mesma tendência de crescimento, apresentando um comportamento como indicado na figura 1.3.

Embora a quantidade de glicerol continue a crescer, o crescimento da produção é completamente independente do crescimento da procura do mercado, o que pode causar instabilidade e variação drástica nos preços do glicerol.

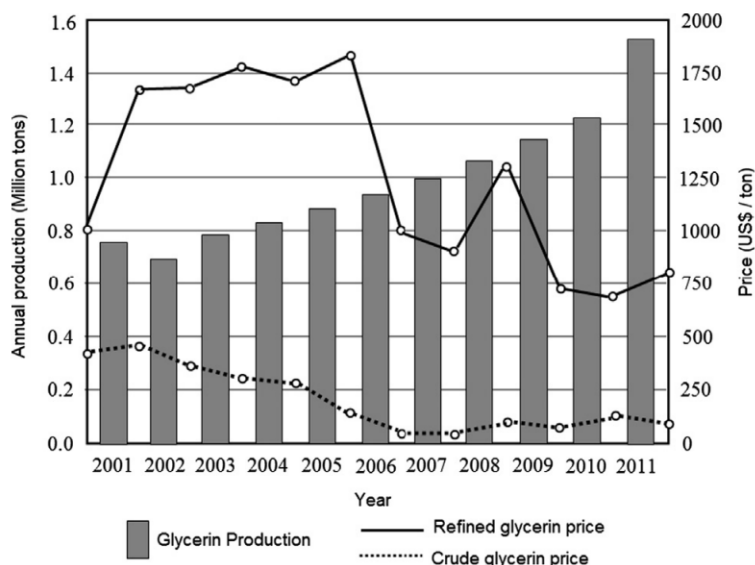


FIGURA 1.4: Produção de biodiesel e previsões futuras nos principais países europeus. [17]

O excesso de glicerol no mercado, resultou numa queda dramática de preços até 2009, quando o custo de glicerol puro atingiu baixos históricos no valor de 450 \$/ton, como ilustrado na figura 1.4.

Em contrapartida, os preços tão baixos causaram um novo aumento de procura substituindo outros compostos para alguns usos especialmente, em países como China, Índia, Rússia e América Latina onde o glicerol historicamente não era utilizado, devido ao seu elevado custo.

A versatilidade das propriedades do glicerol e o seu baixo preço permitiu ao glicerol não só substituir vários compostos tradicionais da indústria dos cosméticos e alimentar, mas também permitiu o desenvolvimento de novas aplicações na indústria química, discutidas no capítulo 2.

A conquista de novas áreas geográficas e desenvolvimento de novas aplicações, aumentaram a procura de glicerol, permitindo uma recuperação parcial do preço, sendo hoje avaliado entre em 900-1000 \$/ton de glicerol puro.[22, 23]

Como foi indicado, é esperado que a produção de glicerol aumente nos próximos anos. De modo a manter estável o mercado de glicerol, é necessário compensar o excesso crescente da oferta através do desenvolvimento de novas aplicações e conquista de novos mercados. Desta forma pode-se garantir um preço estável e conforto suficiente para as empresas no setor do biodiesel.

Felizmente devido a sua extrema versatilidade o glicerol pode ser utilizado numa variedade muito grande de aplicações conhecidas. Porém ainda muitas potenciais aplicações deste material único ainda estão por descobrir.

Com elaboração deste estudo e muitos outros, pretende-se adaptar a indústria aos requisitos da natureza, o contrário da tendência observada durante longas décadas de exploração industrial, o que causou graves problemas ambientais da atualidade.

## 1.4 Características do glicerol

O glicerol comercialmente conhecido por glicerina ou o propane-1,2,3-triol (IUPAC) pode ser obtido por uma variedade de métodos: biológicos, químicos e termoquímicos. Atualmente a maior parte do glicerol mundial é produzido através da reação de transesterificação de óleos vegetais 1.5.

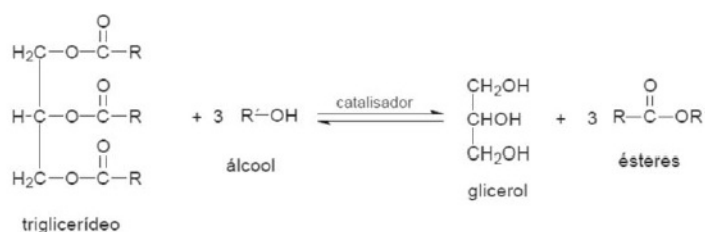


FIGURA 1.5: Reação de transesterificação dos óleos vegetais

O glicerol comercial, normalmente é classificado em 3 categorias conforme a pureza apresentada. O glicerol bruto com a pureza a variar entre 40-88 %. O glicerol técnico com purezas superiores a 96 % é utilizado na indústria para produção de compostos químicos. O glicerol farmacêutico apresenta mais de 99.7 % de pureza sendo este o glicerol usado na indústria alimentar, indústria farmacêutica, em investigação e outras aplicações de elevado rigor.

Na prática, o glicerol obtido no processo de transesterificação também contém várias impurezas, como éster metílico (FAME), triglicerídeos, ácidos gordos livres (AGL), metanol, água, sais inorgânicos e outra matéria orgânica contaminante. A composição e, conseqüentemente, as propriedades do glicerol bruto obtido dependem fortemente do tipo de processo utilizado e da qualidade de matéria prima.

A maior pureza de glicerol bruto que se obtém utilizando óleo vegetal puro no processo com catálise em metanol super crítico, que permite obter glicerol bruto com purezas de até 96.5 %.

No caso da transesterificação por catálise heterogênea com óxidos metálicos, a pureza do glicerol ronda os 80 %.[7]

A pior pureza de glicerol é obtido no processo de catálise homogênea de óleos de baixa qualidade como os Óleos Alimentares Usados (OAU). Neste caso a pureza de glicerol varia entre 30 - 60 %.

Assim conforme a combinação do processo e matéria prima utilizada na transesterificação, pode se obter um glicerol bruto com um teor de glicerol entre 30 % e 96 %.

No caso estudado, o glicerol apresenta pureza inicial baixa ( 40 %). Na tabela 1.1 estão resumidas valores típicos das propriedades importantes do glicerol bruto.

TABELA 1.1: Propriedades do glicerol bruto retirados da literatura.[7-12]

	Unidades	Glicerol bruto	Glicerol comercial
Propriedades			
Densidade	kg/l	1,01 - 1,05	1,27
Viscosidade	cSt	40-50	267
pH		6,5 - 10,8	7
Coloração		Castanho escuro	incolor
Contaminantes			
Glicerol	%	27 - 80	99,98
Água	%	5 - 30	1
Metanol	%	1 - 16	-
MONG	%	30 - 71	-
Cinzas	%	2 - 7	-

A cinzas são compostas por espécies inorgânicas dissolvidas, formados na maior parte por iões de sódio (devido ao excesso de catalisador na produção de biodiesel), cloretos e outras espécies presentes nos óleos usados.

Os MONG's (*Matter Organic Non Glicerol*) neste caso são representados por uma mistura de muitos compostos orgânicos como ácidos gordos livres, glicerídeos não convertidos e outros compostos orgânicos residuais presentes na matéria prima utilizada. É possível caracterizar quimicamente os MONG e utilizando a cromatografia gasosa. Um exemplo representativo de um espectro mássico típico do glicerol bruto obtido com *Gas Chromatography* (GC) está ilustrado na figura 1.6.

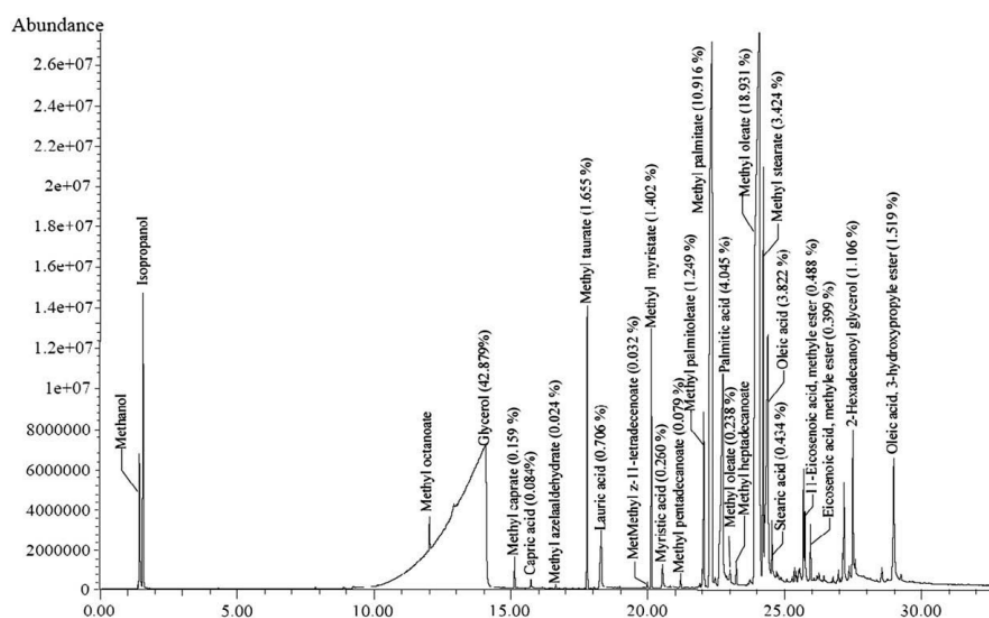


FIGURA 1.6: Espectro mássico de uma amostra representativa de glicerol bruto obtido com cromatografia gasosa.[13]

Do espectro GC se pode observar que maior parte dos contaminantes deste glicerol bruto particular são constituídos por óleos não reagidos como oleato de metilo (18



%), palmiato de metilo (11 %) e por ácidos gordos livres como ácido palmítico (4 %) e ácido oléico (4 %).

## 1.5 Apresentação da empresa

O presente estudo foi elaborado por iniciativa e em cooperação com uma pequena empresa de produção de biodiesel de modo a avaliar a viabilidade económica do processamento do glicerol produzido nas próprias instalações.

Embora no mercado já existem algumas soluções como a destilação a vácuo, estas soluções implicam custo de investimento muito elevados e como tal só se podem implementar em grande escala. Assim o objetivo deste estudo é avaliar se existe algum método de tratamento de glicerol economicamente viável para produtores de pequena e média dimensão.

A empresa Energie Generation Industrie LDA (EGI) é uma empresa de pequena dimensão que funciona em parceria com o Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto (LIPOR), a entidade responsável pela gestão, valorização e tratamento de resíduos em 8 municípios na zona do Grande Porto.

O objetivo principal da LIPOR é dotar os Municípios com equipamento adequado de deposição OAU de acordo com as exigência do DL n.º 267/2009 de 29 de setembro [24]. Assim foi criada a parceria com a EGI que neste quadro, é a entidade responsável pela recolha e valorização dos óleos alimentares usados e pela manutenção dos oleões de modo a responder às necessidade impostas por lei.

A atividade da EGI inclui duas vertentes, nomeadamente a recolha de OAU e a valorização dos mesmos.

A nível da recolha, a empresa possui perto de 1000 pontos de recolha espalhados por 12 municípios (Aveiro, Espinho, Gondomar, Maia, Marco de Canaveses, Matosinhos, Ovar, Porto, Póvoa de Varzim, Trofa, Valongo, Vila do Conde). A empresa opera no setor doméstico e industrial, incluindo o canal Hotel Restaurante Cafeteria (HoReCa). O óleo recolhido pela empresa pode ser comercializado diretamente a um preço reduzido como OAU, ou pode ser utilizado na instalação industrial da própria empresa para produção de biodiesel, aumentando o retorno económico.

O processamento é descontínuo, utilizando o processo clássico de transesterificação dos óleos por catálise homogénea alcalina. A representação esquemática deste processo está ilustrado na figura 1.7.

Como se pode ver, o óleo recolhido é filtrado e seco para ser misturado com hidróxido de sódio dissolvido em metanol ambos em excesso. Após uma reação de aproximadamente 1 h a mistura é enviada para coluna de destilação a vácuo para recuperação do excesso de metanol.

Posteriormente a mistura é enviada para um decantador gravítico onde se formam uma camada de glicerol bruto no fundo e biodiesel no topo. As camadas são separadas e o biocombustível passa para a parte final de processamento que inclui remoção de sólidos e sabões presentes, remoção da água residual e o polimento final que confere o brilho ao biocombustível. O combustível é armazenado e comercializado ou consumido internamente nas frotas da empresa como também na caldeira utilizada para produção de utilidade quente para o processo.

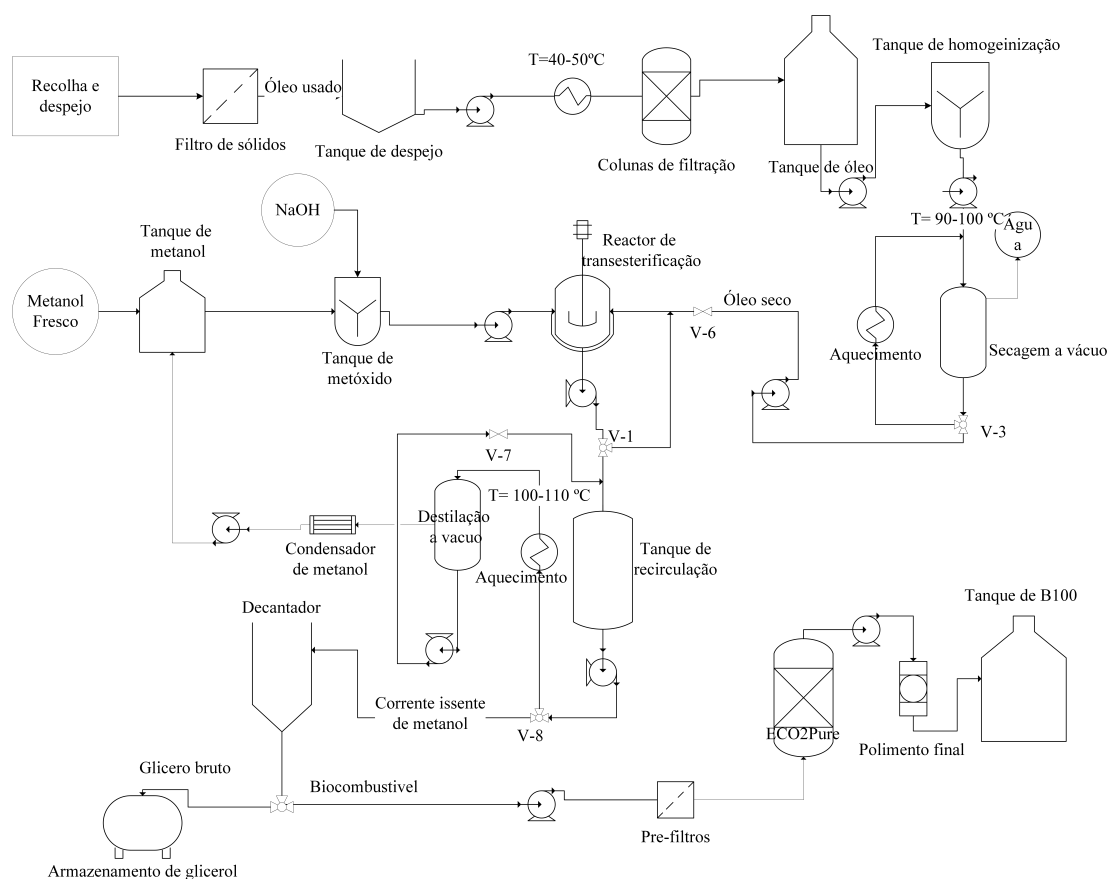


FIGURA 1.7: Representação esquemática do processo de transesterificação com catalise homogénea alcalina utilizado na EGI.

Tendo em conta que o processo utilizado é antigo e que a matéria prima é de baixa qualidade, o glicerol obtido nas instalações da fabrica é muito impuro, apresentando baixas concentrações de glicerol, um aspeto heterogéneo e pastoso.

Embora a EGI possa processar todo o óleo recolhido (menos os óleos com elevada acidez), devido aos custos elevados de processamento a quantidade processada depende fortemente das condições do mercado.

Assim, em tempos de baixo preço dos combustíveis fosseis a produção de biodiesel pode ser prejudicial para a economia da empresa devido aos elevados custos de processamento.

Assim periodicamente o óleo recolhido é comercializado diretamente em vez de ser transformado em biocombustível, o que apresenta uma perda para a empresa sendo necessário rentabilizar mais o processo.

Com este estudo pretende-se desenvolver um processo, adequado às necessidades da empresa, que permite viabilizar mais o biodiesel produzido através da valorização do subproduto principal, o glicerol bruto.

A valorização do glicerol permite ter uma maior margem de lucro no processamento do biodiesel apresentando valor acrescentado para a empresa, sendo por isso um projeto de grande interesse não só para EGI mas para todas as empresas do indústria do biodiesel.

## Bibliografia

- [1] B. Sels, E. D'Hondt e P. Jacobs, «Catalytic transformation of glycerol», em. Wiley-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA, 2007, pp. 223–255. endereço: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527621118.ch11>.
- [2] C. S. Miner e N. N. Dalton, *Glycerol*, sér. American Chemical Society Monograph Series. New York: Reinhold Publishing Company, 1953.
- [3] Glycerine e O. Division, «Glycerin: An overview», The Soap e Detergent Association, 1990.
- [4] R. Ciriminna, C. D. Pina, M. Rossi e M. Pagliaro, «Understanding the glycerol market», *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 116, 2014. endereço: [https://www.researchgate.net/publication/264436451\\_Understanding\\_the\\_Glycerol\\_Market](https://www.researchgate.net/publication/264436451_Understanding_the_Glycerol_Market).
- [5] A. Dufey, «Biofuel production, trade and sustainable development: Emerging issues», International Institute For Environment e Development, London, 2006.
- [6] L. F. B. Mendes, «Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras», Masters Thesis, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2015.
- [7] W. N. R. Wan Isahak, Z. A. Che Ramli, M. Ismail, J. Mohd Jahim e M. A. Yarmo, «Recovery and purification of crude glycerol from vegetable oil transesterification», *Separation & Purification Reviews*, vol. 44, n° 3, pp. 250–267, 2015.
- [8] M. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, M. Poirier e X. Chunbao, «Purification of crude glycerol using acidification: Effects of acid types and product characterization», *Austin J Chem Eng*, vol. 1, n° 1, pp. 1–7, 2014.
- [9] M. Hunsom, P. Saila, P. Chaiyakam e W. Kositnan, «Comparison and combination of solvent extraction and adsorption for crude glycerol enrichment», *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, vol. 3, n° 2, pp. 364–371, 2013.
- [10] S. Kongjao, S. Damronglerd e M. Hunsom, «Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant», *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, n° 3, pp. 944–949, 2010.
- [11] N. Saifuddin, H. Refal, P. Kumaran et al., «Rapid purification of glycerol by-product from biodiesel production through combined process of microwave assisted acidification and adsorption via chitosan immobilized with yeast», *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, vol. 7, n° 3, pp. 593–602, 2014.
- [12] M. Hájek e F. Skopal, «Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production», *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 9, pp. 3242–3245, 2010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409017593>.
- [13] R. Manosak, S. Limpattayanate e M. Hunsom, «Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, n° 1, pp. 92–99, 2011.

## Netgrafia

- [14] Wikipedia. (2016). Glycerol, endereço: <https://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol> (acedido em 21/02/2016).
- [15] P. Biodiesel. (2016). History of biodiesel fuel, endereço: <http://www.biodiesel.com/biodiesel/history/> (acedido em 20/02/2016).

- [16] (2016). Kyoto protocol, endereço: [https://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto\\_Protocol](https://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protocol) (acedido em 21/02/2016).
- [17] F. Longhini. (2015). Biodiesel market outlook, endereço: <http://www.longhini.eu/Europe.html> (acedido em 21/02/2016).
- [18] E. Commission. (2015). Europe 2020 targets, endereço: [http://ec.europa.eu/europe2020/europe-2020-in-a-nutshell/targets/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/europe2020/europe-2020-in-a-nutshell/targets/index_en.htm) (acedido em 21/02/2016).
- [19] I. E. Agency. (2016). World energy outlook, endereço: <http://www.iea.org/publications/scenariosandprojections/> (acedido em 21/02/2016).
- [20] Wikipedia. (2015). Copenhagen accord, endereço: [https://en.wikipedia.org/wiki/Copenhagen\\_Accord](https://en.wikipedia.org/wiki/Copenhagen_Accord) (acedido em 21/02/2016).
- [21] (2010). Global biodiesel market analysis and forecast to 2020, endereço: [http://www.altenergymag.com/content.php?post\\_type=1498](http://www.altenergymag.com/content.php?post_type=1498) (acedido em 21/02/2016).
- [22] G. Wang. (2016). High purity refined glycerin 99.5 %, endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/prices-transparent-pure-organic-refined-glycerine\\_2004731610.html?spm=a2700.7724838.30.162.pNy1EL](http://www.alibaba.com/product-detail/prices-transparent-pure-organic-refined-glycerine_2004731610.html?spm=a2700.7724838.30.162.pNy1EL) (acedido em 21/02/2016).
- [23] O. Li. (2016). High quality pharmaceutical grade glycerine, endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-Pharmaceutical-Grade-Cosmetic-Grade\\_60406330935.html?spm=a2700.7724838.30.189.pNy1EL](http://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-Pharmaceutical-Grade-Cosmetic-Grade_60406330935.html?spm=a2700.7724838.30.189.pNy1EL) (acedido em 21/02/2016).
- [24] Lipor. (2016). Óleos alimentares usados, endereço: <http://www.lipor.pt/pt/sustentabilidade-e-responsabilidade-social/projetos-de-sustentabilidade/oleos-alimentares-usados/> (acedido em 21/02/2016).

## Capítulo 2

# Métodos de valorização do glicerol bruto

### 2.1 Métodos de valorização

Devido a sua química complexa os processos de transformação do glicerol em compostos de valor acrescentado são muito diversos. Alguns possíveis usos são indicados na figura 2.1.

Infelizmente, na maior parte desses processos, devido a elevado teor de impurezas, não é possível a utilização direta do glicerol bruto sendo necessário efetuar um tratamento, retirando a maior quantidade possível de impurezas. A pureza mínima necessária depende da aplicação final do glicerol bruto.

Para o caso quando não é possível tratar o glicerol bruto diretamente deve utilizar-se um dos processos de tratamento indicados nesta secção, que neste caso, estão classificados conforme o tipo de tecnologias utilizadas.

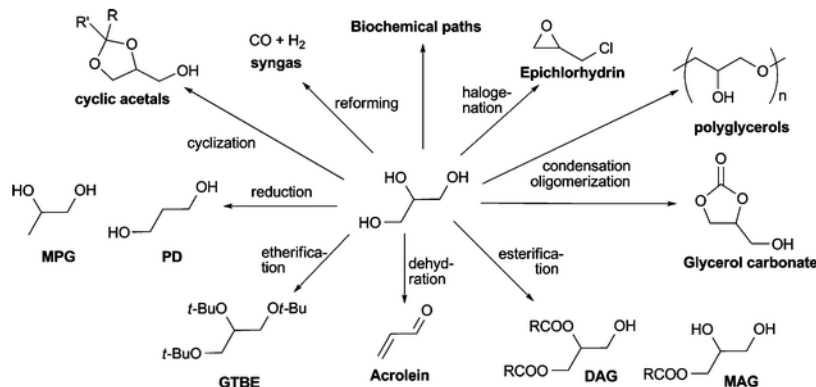


FIGURA 2.1: Potenciais vias valorização do glicerol.[1]

### 2.2 Métodos bioquímicos

O glicerol pode ser utilizado em inúmeros processos biológicos para produção de compostos úteis: 1,3-propanodiol, ácido láctico, ácido cítrico, ácido succínico erythritol, poli-hidroalcanos, lipases, lípidos, hidrogénio, metano, etanol, butanol, etc.

Estes métodos oferecem uma grande variedade de compostos possíveis e estão bem estudados e revisões detalhadas das publicações científicas são elaborados com frequência. [2–8]. A grande vantagem de alguns desses processos é a possibilidade do processamento direto do glicerol bruto.

Porém, devido a dificuldades operacionais intrínsecas aos processos biológicos nomeadamente, necessidade de diluições e consumos de elevadas quantidades de água, dificuldade no controlo operacional, dificuldade na separação do produto e custos elevados de operação e investimento inviabilizam o uso de processos biológicos a pequena escala, sendo necessário grandes áreas para operação eficiente de plantas biológicas. Por causa destas desvantagens os processos biológicos não foram abordados em detalhe neste estudo.

## 2.3 Métodos termoquímicos

Para maior parte de aplicações industriais o glicerol deve apresentar um grau de pureza muito elevado  $\geq 96\%$ . O glicerol bruto na forma como é produzido não é adequado para uso nos processos químicos convencionais. No entanto, o glicerol bruto pode ser eficientemente valorizado em vários processos termoquímicos.

### 2.3.1 Combustão

A combustão direta é uma solução aparentemente simples e útil para a valorização do glicerol bruto obtido na produção de biodiesel. No entanto, a combustão num queimador convencional apresenta algumas dificuldades técnicas importantes, nomeadamente : [9]

- O glicerol possui uma temperatura de auto-ignição muito elevada, aproximadamente  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Mesmo o glicerol puro apresenta baixo valor calorífico, o que dificulta a manutenção de uma chama estável;
- Presença de água pode prejudicar o processo de queima;
- A combustão de glicerol pode formar a acroleína, um composto tóxico;
- No caso da combustão do glicerol bruto, a presença de sais pode causar corrosão e normalmente resulta em produção de cinzas e depósitos sobre os queimadores o que implica processos difíceis de limpeza;
- O glicerol tem elevada viscosidade a temperatura ambiente.

Embora difícil de obter em combustão convencional a utilização de glicerol puro como também glicerol dessalinizado em geradores Combinados de Calor e Electricidade (CHP) foi estudada e já se encontram em uso comercial como um combustível sustentável [59, 60].

### 2.3.2 *Steam reforming (SR)*

Este é um processo endotérmico a elevada temperatura onde o glicerol e água sofrem uma reação catalisada para a produção de hidrogénio. Os estudos apontam que a melhor produção de glicerol é obtida para temperaturas superiores a 900 K, pressão atmosférica e uma razão água/glicerol de 9/1.

A utilização de catalisadores à base de níquel com suportes em MgO, CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> permitiram produzir até 4 mol de H<sub>2</sub> dos máximos 7 moles definidos pela estequiometria da reação. [10].

Uma análise de viabilidade económica deste processo utilizando catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi efetuada com sucesso. Concluiu-se que é possível produzir gás com uma conversão de 100 % de glicerol bruto e seletividade de hidrogénio de até 70 %. Após operação durante vários dias foi observada uma ligeira desativação do catalisador de 0.4% para glicerol puro e de 2 % para glicerol bruto.[11, 12]

Uma versão mais avançada deste processo é utilizar a água em condições supercríticas, *Supercritical Water Reforming (SCWR)* a 374 °C e 22.1 MPa,. Neste caso foram reportadas seletividades muito elevadas utilizando catalisadores a base de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi possível obter perto do máximo teórico de 7 moles de H<sub>2</sub> a uma temperatura de 800 °C. [13]

Conclui-se assim que o *Steam Reforming (SR)* e SCWR apresentam soluções viáveis para valorização do glicerol bruto apresentado até maior potencial que a refinação do mesmo.

### 2.3.3 *Autothermal Reforming*

*Autothermal Reforming* é uma técnica recente que consiste na combinação de SR e oxidação parcial do glicerol. A integração energética obtida nesta configuração, permite operação sem adição de energia externa. Observou-se que para as condições ótimas a produção de subproduto, metano, é minimizada e a formação do carbono é inibida termodinamicamente. Testaram-se uma variedade de catalisadores como Níquel, Paládio, Cobre e Potássio entre outros. Os melhores resultados foram observados para catalisadores de Rhodio a temperaturas entre 800-900 °C , obtendo conversão completa de glicerol com uma seletividade elevada de 79 % para o hidrogénio. [14–16]

Assim este processo termoquímico apresenta um bom potencial para a valorização de glicerol sendo superior aos outros métodos permitindo utilização eficiente do glicerol bruto produzido.

No entanto, devido às elevadas temperaturas de operação estes e outros processos (gaseificação, pirólise) são difícil de implementar em pequena escala e não apresentam uma solução viável para empresas com matéria prima limitada.

## 2.4 Métodos químicos catalíticos

### 2.4.1 1,3-Propanodiol

O 1,3-Propanodiol é um composto com uma variedade de utilizações na área dos polímeros, cosméticos, alimentar, lubrificantes e medicinal. Assim, a transformação

química e biológica do glicerol para este composto pode ser um método útil de valorização do glicerol. O 1,3-Propanodiol pode ser produzido a partir de glicerol por métodos bioquímicos mas também através de métodos químicos como a hidrogenólise seletiva catalisada na presença de hidrogénio.

Existem estudos de produção de 1,3-Propanodiol utilizando catalisadores de nanopartículas de irídio sobre sílica suportados em óxidos de Rhenium. Foi observado uma conversão de glicerol de 38 % com uma seletividade para 1,3-Propanodiol de 81 %.[17] Outro estudo interessante analisou a formação do 1,3-Propanodiol através da dehidroxilação do glicerol sobre catalisador Raney e cobalto em hidrogénio. Foi concluído que para temperaturas elevadas e 30 MPa a conversão de glicerol é de aproximadamente 97 %, no entanto a seletividade para o composto desejado ainda é baixa cerca de 40 % [18]. Novos estudos são necessários de modo a melhorar o desempenho desta transformação do glicerol.

### 2.4.2 Acetais e triacetina

Acetais são compostos oxigenados originados a partir de glicerol, que permitem melhorar algumas propriedades dos combustíveis como, viscosidades e do ponto nuvem, índice de octanas,mas também apresentam outros usos industriais importantes. Como tal, estes compostos podem ser utilizados para melhorar as propriedades de biodiesel produzido.

Muitos estudos foram conduzidos para investigar esta metodologia de valorização do glicerol e biodiesel. O método preferido para produção é através da reação com ácido ou anidrido acético para produzir misturas de mono-, di- e triacetina. Para aumentar a seletividade para di- e triacetina, vários catalisadores como resinas iónicas Amberlyst-15, Amberlyst-36, Amberlyst-70,etc. foram testados.

Foi observado que a uma temperatura de 100 °C a conversão de glicerol é próxima de 100 % apresentando maior seletividade para mono e diacetina. No entanto existem estudos onde a seletividade para triacetina é substancialmente melhorada, até 45 %.[19–23]

Assim é possível uma valorização viável do glicerol, no entanto este processo é somente testado com glicerol puro, sendo necessário pre-tratamento do glicerol bruto antes deste poder ser usado para produção de acetais.

### 2.4.3 Acroleína

Outro composto de elevada importância industrial é a acroleína o que é um intermédio na produção do ácido acrílico e como tal também apresenta um grande interesse como potencial utilização do glicerol bruto no processo de desidratação catalítica, substituindo o propileno de origem fóssil tradicionalmente, o mais utilizado para a produção de acroleína.[24]

Foram testadas uma variedade de catalisadores em fase líquida e gasosa de modo a identificar as melhores condições para a produção da acroleína. Para reação em estado líquido utilizando catalisadores homogéneos como  $\text{KHPO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a temperatura entre 240 e 360 °C e baixas pressões, foram observadas geralmente conversões de glicerol baixas geralmente entre 40 e 90 % com seletividades até 80 %.

Para a reação em estado gasoso foram observados conversões próximas de 100 % com



seletividades superiores a 80 %. Neste caso foram utilizados uma variedade de catalisadores heterogêneos incluindo vários zeólites e compostos de tungstênio.

Quando utilizado em estado supercrítico, este processo permite o tratamento direto do glicerol bruto com ganho de acroleína de mais de 80 %.[25]

O maior problema associado a este processo é o envenenamento considerável pela formação do carbono. As soluções atuais para esse problema ainda são de difícil implementação, sendo necessário mais investigação na melhoria do catalisador e da sua regeneração.[26, 27]

#### 2.4.4 Éters

Um outro uso promissor para o glicerol, é produção de éters para uso como solventes e aditivos para combustíveis. Por exemplo o *Glycerol-tertiary-butylether* é adequado para utilização em controlo da queima de gasolina e gasóleo ou biodiesel permitindo uma queima mais eficiente com menores emissões.

Existem vários meios de eterificação do glicerol para obtenção de misturas de éters. Um método comum é a reação de glicerol com isobuteno sobre resinas de troca iônica. A reação é efetuada a 60-100 °C a uma pressão de 15 - 20 bar de modo a manter o isobuteno líquido. Foram obtidas conversões de mais de 80 %, atingindo até conversões de 100 % com a seletividade para di e tri-glycerol-tert-butylether de 92%. [27, 28],

Outra possibilidade consiste na reação do glicerol com *tert-butyl-alcohol* (TBA) de origem renovável, tornando todo o processo sustentável. Também neste caso sem a necessidade de compressão de isobuteno, o processo opera a pressão atmosférica. Foi testada uma grande variedade de catalisadores sólidos apresentando conversões superiores a 90%. [29]

Este método é muito útil, já que permite valorizar mais o biodiesel produzido, no entanto a utilização direta do glicerol bruto é dificultada pela grande quantidade de impurezas presentes, sendo necessário efetuar estudos sobre a utilização do glicerol bruto sem a necessidade de pre-tratamento.[30, 31]

## 2.5 Métodos de purificação

Com o aumento drástico de produção de biodiesel ao longo da última década, enorme esforço foi feito para acomodar o excesso de glicerol.

Assim muitos estudos foram efetuados no sentido de desenvolver novas vias de transformação de glicerol em outros compostos de elevado valor. Isto permite aproveitamento de um subproduto renovável para produção de compostos úteis para a sociedade evitando o uso de recursos fósseis, contribuindo deste modo para diminuição das emissões de GEE.

No entanto na maior parte das aplicações utiliza-se glicerol de elevada pureza (grau técnico e farmacêutico).

Assim a utilização direta do glicerol bruto é dificultada pela presença de quantidades consideráveis de poluentes.

### 2.5.1 Destilação a vácuo

Para contornar o problema das impurezas foram extensamente investigados métodos de purificação do glicerol bruto.

O método de purificação mais utilizado é a destilação. O glicerol apresenta uma temperatura de ebulição muito elevada (290 °C), no entanto para temperaturas superiores a 200 °C o glicerol sofre degradação térmica e polarização. Assim para evitar uso de temperaturas elevadas utiliza-se vácuo para baixar o ponto de ebulição do glicerol para cerca de 190 °C.

Como reportado na literatura [32] com uma destilação a vácuo simples foi possível aumentar a pureza do glicerol no destilado de 50 % para 96.6 %.

A destilação é uma tecnologia estabelecida que permite obter glicerol a 99,9 %. No entanto, devido à elevada entalpia de vaporização do glicerol, a destilação é um processo energeticamente muito intenso.

Outro problema é o elevado custo de investimento necessário o que torna o processo economicamente desfavorável para produtores pequenos e médios, como tal esta solução não é adequada para implementação na empresa colaboradora. [33, 34]

Existem sistemas mais eficientes para tratamento do glicerol bruto como é o caso dos evaporadores rotativos. Devido ao seu desenho, estes promovem a evaporação do glicerol em filmes finos que permite aumentar a eficiência energética do processo apresentado recuperações superiores a 96 % de glicerol produzido com elevada pureza. Estes sistemas são uma solução muito atraente devido ao seu tamanho compacto e simplicidade na operação, mas ainda apresenta necessidades energéticas consideráveis. [61]

### 2.5.2 Tratamentos físico-químicos

De modo a evitar a destilação, foram investigados ao pormenor métodos de separação químicos e físicos. Foi observado que por neutralização/acidificação é possível alterar remover uma grande parte dos compostos orgânicos presentes. Como reportado em várias fontes [32, 35–39] a adição de ácido mineral forte com o sulfúrico ou fosfórico torna os óleos não reagidos em ácidos gordos, que são insolúveis na fase polar do glicerol. Deste modo, é possível remover a maior parte de contaminantes orgânicos por decantação ou centrifugação, obtendo como produtos, uma fase rica em glicerol e outra fase constituída praticamente por AGL de elevada qualidade que podem ser reutilizados na produção de biodiesel. O metanol e a água presente são removidas por evaporação com vácuo.

Ao tratar o glicerol bruto com ácido fosfórico obtém-se por precipitação sais de fosfato de boa qualidade (teor fosfatos até 98 % [40]). Os sais removidos por filtração podem ser comercializados para produção de fertilizantes, permitindo valorizar mais o glicerol bruto.

Pre-tratando o glicerol com ácido é possível aumentar a pureza do mesmo de 40 % até 85 %, no entanto esta pureza ainda é insuficiente para maior parte das aplicações. Para maior aumento de pureza pode se utilizar uma combinação de extração Líquido-Líquido e adsorção em carvão ativado com indicado em [35, 41, 42].

Nesses estudos foi avaliado o desempenho de vários solventes orgânicos como metanol, propanol, dimetil éter, hexano, etc., na remoção dos sais dissolvidos do glicerol

bruto. Sendo o solvente posteriormente recuperado por evaporação a vácuo foi possível obter purezas de glicerol até 97.9 % [35, 41] no caso de utilização de propanol como solvente.

Embora a pureza obtida seja adequada para muitas aplicações da indústria para melhorar o aspeto do glicerol, propõe-se efetuar mais um passo de tratamento, adsorção em carvão ativado. Como indicado na literatura [35, 43] aplicar uma concentração de 300 g/L de carvão ativado durante 20 minutos pode reduzir a cor do glicerol em mais de 90 %, ficando este praticamente incolor.

No entanto o custo associado ao uso de CA pode prejudicar a viabilidade económica do processo. Uma solução interessante para economizar os gastos com CA é utilização de carvão ativado de baixo custo produzido a partir de resíduos sólidos de esgotos. [44] De qualquer modo, a adsorção em CA não aumenta a pureza de glicerol sendo utilizado exclusivamente para descoloração do glicerol pre-tratado.

A sequencia de processos físico-químicos incluindo: acidificação, neutralização, filtração, evaporação, ELL e adsorção em CA permite efetivamente purificar o glicerol bruto até purezas de 97 %. Este método é simples flexível, não necessita de grandes investimentos e apresenta custos operacionais reduzidos. Este método pode ser adaptado para pequenas e médias empresas devido a sua flexibilidade e baixo investimento necessário.

A desvantagem desse processo consiste em baixa remoção dos sais dissolvidos que permanecem no glicerol em grande quantidades após toda sequencia de purificação.

### 2.5.3 Tratamento por troca iónica

O tratamento do glicerol bruto com resinas de troca iónica foi investigada múltiplas vezes [45–49]. Foram testadas várias resinas de troca iónica (Amberlite IRN-78, Amberlite IRA420 Amberlite200, Amberlite 252 etc.) incluindo configurações mistas alternadas de resinas aniónicas e cationicas para remoção de todos os iões livres presentes na mistura. Foram reportadas remoções eficazes de sais dissolvidos e iões livres do glicerol pre-tratado, permitindo obter glicerol purificado comparável com o glicerol comercial.

As vantagens de utilização de resinas de troca iónica reside em baixos custos de investimento e na simplicidade da operação.

Uma grande desvantagem destes sistemas é a necessidade de elevadas quantidade de água para regeneração. A água utilizada na regeneração deve ser posteriormente tratada o que implica custos adicionais.

Outra desvantagem importante é que a viabilidade económica do uso das resinas é muito dependente da quantidade de sais presentes. Assim, para glicerol bruto com elevado teor de sólidos dissolvidos ( 5 %) o processo torna-se inviável, o que é uma limitação importante para produtores de glicerol bruto a partir de OAU.

No entanto, existem atualmente no mercado opções de troca iónica desenhadas especificamente para purificação do glicerol bruto, como por exemplo resinas Ambersep BD50 [50]. Estes sistemas, desenvolvidos pela Room Haas, são constituídos por leito cromatográfico de resinas Ambersep BD50 especialmente desenvolvidas para elevadas concentrações de sais. Este sistema requerem baixas quantidades de água permitindo tratar todo tipo de glicerol bruto com baixo custo operacional. A pureza do glicerol obtido usando este sistema é de 99.5 %. [62]

O sistema Ambersep BD50 representa atualmente a melhor solução do mercado usando resinas de troca iônica, já que permite combinar as vantagens de tecnologia de troca iônica sem apresentar a desvantagem da intolerância para elevadas concentrações de sais.

#### 2.5.4 Processos eletrolíticos

Uma vez que os sais presentes se encontram na forma iônica, é possível usar processos como electrodiálise para remoção de íons presentes no glicerol bruto. Um estudo da electrodiálise com membranas bipolares indica uma remoção de pelo menos 80 % dos minerais presentes [51]. Quando combinado com alguns passos de pre-tratamento físico-químico a electrodiálise permite obter um glicerol com até 96.4 % de pureza [52]. Embora elevada esta pureza não é suficiente para maior parte das aplicações.

Atualmente no mercado existe uma solução bastante apelativa, aplicando o princípio de electrodiálise com sucesso. Trata-se do sistema *High Efficiency Electrodialysis Technology* (HEED) em conjunto com microfiltração High Efficiency Electro-Pressure Membrane (HEEPM) desenvolvido pela EET corporation que utilizando um módulo de electrodiálise integrado com um módulo de filtração permite aumentar a pureza do glicerol de 70 % para 99.7 %, removendo maior parte de impureza orgânicas e sais dissolvidos. [63]

Devido à facilidade de operação, eficiência de separação e requisitos energéticos e materiais reduzidos este sistema apresenta uma solução muito apelativa para os produtores de biodiesel.

As desvantagem deste sistema são o custo do tratamento da água rica em sais minerais e a necessidade de pre-tratamento do glicerol bruto de baixa qualidade (pureza <70 %) [53].

#### 2.5.5 Filtração com membranas

Nos últimos anos tem havido interesse crescente em utilização de membranas nos processos industriais. As vantagens em relação a outros métodos de separação são baixos gastos energéticos, elevada eficiência de separação e operação e manutenção simples dos equipamentos.

Industrialmente as membranas são utilizadas em processos de micro- e ultrafiltração onde o meio filtrante é a própria membrana deixando passar o permeado desejado mas impedindo o movimento dos compostos indesejáveis. A elevada seletividade das membranas é determinada pelo controlo rigoroso do tamanho e da configuração dos poros do material da membrana, que deste modo permite separar compostos com tamanhos moleculares muito distintos.

No caso do glicerol bruto, membranas de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração podem ser aplicadas para remoção das impurezas orgânicas como os AGL e glicerídeos e das impurezas inorgânicas como o sais e íons dissolvidos. Existem exemplo de processos industriais envolvendo microfiltração com membranas compósitas [54]. No caso da nanofiltração existe um processo [53] que permitem a remoção praticamente todos os inorgânicos dissolvidos e AGL presentes no glicerol utilizando para o efeito uma operação de nanofiltração com membranas fornecidas pela

DOW Filmtech. No entanto, o glicerol utilizado no processo deve conter quantidades baixas de AGL e glicerídeos.

Embora apresente potencial favorável para utilização na indústria de biodiesel, o maior entrave para utilização desta tecnologia é o bloqueio (*fouling*) rápido das membranas com contaminantes orgânicos (AGL e glicerídeos).

Recentemente muitos estudos foram conduzidos de modo a ultrapassar o problema de *fouling*.

Foram extensamente estudados os mecanismos de entupimento em membranas de PES e PVDF com Molecular Weight Cut-Off de 30 e 25 kDa no processo de ultrafiltração de misturas de glicerol com água e AGL para simular o glicerol bruto. [55–57] Observou-se que o entupimento é determinado pelo tipo de AGL presente, pH da mistura e obviamente pelo tipo de membrana utilizada. Assim os AGL com cadeia comprida contribuem para um *fouling* mais grave. O entupimento também é superior para pH ácidos. Um bloqueio menos grave foi observado no caso da membrana de PVDF devido a sua superior hidrofiliabilidade.

Outras perspectivas importantes para aplicação de membranas é o desenvolvimento de membranas híbridas constituídas por compostos orgânicos e inorgânicos. Membranas produzidas por sol-gel constituídas por Poli(metil-metacrilato) e sílica (PMMA-SiO<sub>2</sub>) ou com resinas de *polyvinyl alcohol* (PVA), polietileno glicol (PEG) e tetraetilortossilicato (TEOS) foram testadas para ultrafiltração do glicerol bruto. Foi observada uma maior permeação da água e foi concluído que as melhorias das propriedades físicas, como estabilidade térmica e mecânica, com inclusão de compostos inorgânicos podem contribuir para melhoria significativa do desempenho das membranas na purificação de glicerol [34, 58].

As tecnologias de ultra e nanofiltração com membranas apresentam soluções muito promissoras para purificação do glicerol. No entanto devido a problemas relacionados com o *fouling* e baixos fluxos através da membrana, esta tecnologia ainda precisa de maturação dos sistemas industriais e otimização da composição química ideal para poder ser aplicada em grande escala na indústria de biodiesel.

Após análise das metodologias apresentadas conclui-se que uma sequência de processos físicos (filtração, decantação, evaporação) e químicos (acidificação, neutralização, adsorção em CA) apresenta o melhor compromisso entre os custos de investimento e simplicidade na implementação e entre o desempenho da operação ou pureza do produto final obtido.

Utilizando esta tecnologia, com investimentos relativamente reduzidos pode-se atingir pureza suficiente para comercializar o glicerol purificado de grau técnico. Sendo um método flexível é facilmente adaptável a qualquer capacidade de produção. Também não necessita de aquisição de equipamentos complexos e dispendiosos. No capítulo seguinte uma sequência de etapas de separação físico-química será estudada e sistematizada para determinar um processo industrial purificação do glicerol bruto adequado para as necessidades da empresa colaboradora e em geral para todas as pequenas e médias empresas da área.

## Bibliografia

- [1] B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzynska, J.-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paul e F. Dumeignil, «Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals», *Green Chem.*, vol. 13, pp. 1960–1979, 8 2011. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C1GC15320J>.
- [2] F. Yang, M. A. Hanna e R. Sun, «Value-added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production», *Biotechnology for Biofuels*, pp. 1–10, 2012.
- [3] V. K. Garlapati, U. Shankar e A. Budhiraja, «Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products», *Biotechnology Reports*, vol. 9, pp. 9–14, 2016. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215017X1500065X>.
- [4] J. A. P. Duque, «Design and analysis of technological schemes for glycerol conversion to added value products», Ph.D, Universidad Nacional De Colombia, Rio de Janeiro, 2011.
- [5] A. Chatzifragkou, A. Makri, A. Belka, S. Bellou, M. Mavrou, M. Mastoridou, P. Mystrioti, G. Onjaro, G. Aggelis e S. Papanikolaou, «Biotechnological conversions of biodiesel derived waste glycerol by yeast and fungal species», *Energy*, vol. 36, n° 2, pp. 1097–1108, 2011. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544210006882>.
- [6] Y. Liang, N. Sarkany, Y. Cui e J. W. Blackburn, «Batch stage study of lipid production from crude glycerol derived from yellow grease or animal fats through microalgal fermentation», *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 17, pp. 6745–6750, 2010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241000564X>.
- [7] S. S. Yazdani e R. Gonzalez, «Anaerobic fermentation of glycerol: A path to economic viability for the biofuels industry», *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 18, pp. 213–219, mai. de 2007.
- [8] X. Fan, R. Burton e Y. Zhou, «Glycerol( byproduct of biodiesel production) as a source for fuels and chemical - mini review», *The Open Fuels And Eenergy Science Journal*, vol. 3, pp. 17–22, 2010.
- [9] B. Metzger, «Glycerol combustion», Masters Thesis, North Carolina State University, Raleigh, NC, 2007.
- [10] S. Adhikari, S. Fernando e A. Haryanto, «Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts», *Renewable Energy*, vol. 33, pp. 1097–1100, 2008.
- [11] M. Slinn, K. Kendall, C. Mallon e J. Andrews, «Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen», *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 13, pp. 5851–5858, 2008. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407008401>.
- [12] B. Dou, G. L. Rickett, V. Dupont, P. T. Williams, H. Chen, Y. Ding e M. Ghadiri, «Steam reforming of crude glycerol with in situ {co2} sorption», *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 7, pp. 2436–2442, 2010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409014990>.
- [13] A. J. Byrd, K. Pant e R. B. Gupta, «Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over ru/al2o3 catalyst», *Fuel*, vol. 87, n° 13–14, pp. 2956–2960, 2008. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108001737>.

- [14] A. M. A. Ghani, «Hydrogen production by catalytic auto-thermal reforming of synthetic crude glycerol in a packed bed tubular reactor», Masters Thesis, University of Regina, Regina, Saskatchewan, 2014.
- [15] S. Authayanun, A. Arpornwichanop, W. Paengjuntuek e S. Assabumrungrat, «Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 13, pp. 6617–6623, 2010, ISMF-09 International Symposium on Multiphase Flow, Heat Mass Transfer and Energy Conversion. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910007469>.
- [16] P. Dauenhauer, J. Salge e L. Schmidt, «Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates», *Journal of Catalysis*, vol. 244, n° 2, pp. 238–247, 2006. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951706003253>.
- [17] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso e K. Tomishige, «Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst», *Journal of Catalysis*, vol. 272, n° 2, pp. 191–194, 2010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710001363>.
- [18] Y. A. Korolev, A. A. Greish, L. M. Kozlova, M. V. Kopyshv, E. F. Litvin e L. M. Kustov, «Glycerol dehydroxylation in hydrogen on a raneý cobalt catalyst», *Catalysis in Industry*, vol. 2, n° 3, pp. 287–289, 2010. endereço: <http://dx.doi.org/10.1134/S2070050410030141>.
- [19] H. Rastegari, H. S. Ghaziaskar e M. Yalpani, «Valorization of biodiesel derived glycerol to acetins by continuous esterification in acetic acid: Focusing on high selectivity to diacetin and triacetin with no byproducts», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, n° 13, pp. 3279–3284, 2015. eprint: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00234>. endereço: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00234>.
- [20] L. Zhou, E. Al-Zaini e A. A. Adesina, «Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts», *Fuel*, vol. 103, pp. 617–625, 2013. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112003997>.
- [21] S. Kale, U. Armbruster, S. Umbarkar, M. Dongare e A. M. Martin, «Esterification of glycerol with acetic acid for improved production of triacetin using toluene as an entrainer», em *10 th Green Chemistry Conference*, Barcelona, 2013.
- [22] E. García, M. Laca, E. Pérez, A. Garrido e J. Peinado, «New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component», *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 4274–4280, ago. de 2008.
- [23] M.-I. Galan, J. Bonet, R. Sire, J.-M. Reneaume e A. E. Plesu, «From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis», *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 3775–3778, jan. de 2009.
- [24] C. F. de Miranda Pestana, «Desidratação oxidativa do glicerol sobre catalisadores metálicos suportados em fosfato e óxido de nióbio: Formação de acroleína e ácido acrílico.», Masters Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- [25] L. Cheng, L. Liu e X. P. Ye, «Acrolein production from crude glycerol in sub- and super-critical water», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 90, n° 4, pp. 601–610, 2012. endereço: <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-012-2189-5>.

- [26] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron e F. Dumeignil, «Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration», *ChemSusChem*, vol. 2, n° 8, pp. 719–730, 2009. endereço: <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.200900134>.
- [27] C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva e V. L. C. Gonçalves, «Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel», *Quím. Nova*, vol. 32, pp. 639–648, mar. de 2009.
- [28] J. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro e C. Pérez, «Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas», *Applied Catalysis A: General*, vol. 346, n° 1–2, pp. 44–51, 2008. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08002950>.
- [29] N. Ozbay, N. Oktar, G. Dogu e T. Dogu, «Activity comparison of different solid acid catalysts in etherification of glycerol with tert-butyl alcohol in flow and batch reactors», *Topics in Catalysis*, vol. 56, n° 18, pp. 1790–1803, 2013. endereço: <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-013-0116-0>.
- [30] V. O. Samoilov, D. N. Ramazanov, A. I. Nekhaev, A. L. Maximov e L. N. Bagdasarov, «Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives», *Fuel*, vol. 172, pp. 310–319, 2016. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116000338>.
- [31] J. Izquierdo, M. Montiel, I. Palés, P. Outón, M. Galán, L. Jutglar, M. Villarrubia, M. Izquierdo, M. Hermo e X. Ariza, «Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n° 9, pp. 6717–6724, 2012. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112004741>.
- [32] K. Yong, T. Ooi, K. Dzulkefly, W. Wan Yunus e A. Hazimah, «Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant», *Journal of Oil Palm Research*, vol. 13, pp. 16–21, dez. de 2001.
- [33] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszek, D. Clements e G. Knothe, Subcontractor report, 2004, pp. 1–52.
- [34] M. Ardi, M. Aroua e N. A. Hashim, «Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 1164–1173, 2015. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114009162>.
- [35] R. Manosak, S. Limpattayanate e M. Hunsom, «Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, n° 1, pp. 92–99, 2011.
- [36] S. Kongjao, S. Damronglerd e M. Hunsom, «Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant», *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, n° 3, pp. 944–949, 2010.
- [37] M. Hájek e F. Skopal, «Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production», *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 9, pp. 3242–3245, 2010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409017593>.
- [38] C. Tianfeng, L. Huipeng, Z. Hua e L. Kejian, «Purification of crude glycerol from waste cooking oil based biodiesel production by orthogonal test method», *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, vol. 15, n° 1, pp. 48–53, 2013.
- [39] A. Hazimah, T. Ooi e S. A., «Recovery of glycerol and diglycerol from biodiesel pitch», *Journal of Oil Palm Research*, vol. 15, pp. 1–5, jun. de 2003.
- [40] A. Javani, M. Hasheminejad, K. Tahvildari e M. Tabatabaei, «High quality potassium phosphate production through step-by-step glycerol purification: A strategy to economize biodiesel production», *Bioresource Technology*, vol. 104, pp. 788–



- 790, 2012. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411014222>.
- [41] M. Hunsom, P. Saila, P. Chaiyakam e W. Kositnan, «Comparison and combination of solvent extraction and adsorption for crude glycerol enrichment», *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, vol. 3, n° 2, pp. 364–371, 2013.
- [42] R. W. Pott, C. J. Howe e J. S. Dennis, «The purification of crude glycerol derived from biodiesel manufacture and its use as a substrate by *rhodospseudomonas palustris* to produce hydrogen», *Bioresource Technology*, vol. 152, pp. 464–470, 2014. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413016817>.
- [43] N. Saifuddin, H. Refal, P. Kumaran et al., «Rapid purification of glycerol by-product from biodiesel production through combined process of microwave assisted acidification and adsorption via chitosan immobilized with yeast», *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, vol. 7, n° 3, pp. 593–602, 2014.
- [44] M. Hunsom e C. Autthanit, «Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with  $H_3PO_4$ ,  $K_2CO_3$  and KOH», *Chemical Engineering Journal*, vol. 229, pp. 334–343, 2013. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713007626>.
- [45] J. Wall, J. Van Gerpen e J. Thompson, «Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless processes», *Transactions of the ASABE*, vol. 54, n° 2, pp. 535–541, 2011.
- [46] M. Carmona, J. L. Valverde, A. Pérez, J. Warchol e J. F. Rodriguez, «Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: Sodium removal part i», *Journal of chemical technology and biotechnology*, vol. 84, n° 5, pp. 738–744, 2008.
- [47] M. Carmona, A. Lech, A. de Lucas, A. Pérez e J. F. Rodriguez, «Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: Sodium and chloride removal. part ii», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 84, n° 8, pp. 1130–1135, 2009. endereço: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2144>.
- [48] W. Isahak, M. Ismail, J. Jahim, J. Salimon e M. Yarmo, «Transesterification of palm oil by using ionic liquids as a new potential catalyst.», *Trends Applied Science*, vol. 6, pp. 1055–1062, 2011.
- [49] A. Rezkallah, *Method for purification of glycerol*, US Patent App. 12/004,547, 2008. endereço: <https://www.google.com.ar/patents/US20080249338>.
- [50] «Novasep, rohm and haas form global alliance for glycerol purification», *Filtration Industry Analyst*, vol. 3, p. 6, 2008. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1365693708700832>.
- [51] F. Schaffner, P.-Y. Pontalier, V. Sanchez e F. Lutin, «Bipolar electro dialysis for glycerin production from diester wastes», *Filtration & Separation*, vol. 40, n° 10, pp. 35–39, 2003. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0015188203000375>.
- [52] T. Surrod e C. Pattamaprom, «Purification of glycerin by-product from biodiesel production using electrolysis process», em *Proceedings of the second TSME international conference on mechanical engineering. Krabi, Thailand*, 2011.
- [53] M. Traving, J. Schaefer, R. Warsitz, W. Widuch, W. Bäcker e U. Spörer, *Method for purifying product mixtures from transesterification reactions*, US Patent App. 12/596,779, 2010. endereço: <https://www.google.com.ar/patents/US20100145108>.

- [54] T. Buenemann, J. Oudejans, P. Gamba e A. Rampi, *Process for purifying crude glycerol*, US Patent 4,990,695, 1991. endereço: <https://www.google.com/patents/US4990695>.
- [55] I. N. H. M. Amin, A. W. Mohammad, M. Markom, L. C. Peng e N. Hilal, «Effects of palm oil-based fatty acids on fouling of ultrafiltration membranes during the clarification of glycerin-rich solution», *Journal of Food Engineering*, vol. 101, pp. 264–272, 2010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002286>.
- [56] —, «Analysis of deposition mechanism during ultrafiltration of glycerin-rich solutions», *Desalination*, vol. 261, n° 3, pp. 313–320, 2010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002286>.
- [57] S.-K. Mah, C.-K. Chuah, W. C. Lee e S.-P. Chai, «Ultrafiltration of palm oil–oleic acid–glycerin solutions: Fouling mechanism identification, fouling mechanism analysis and membrane characterizations», *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp. 419–431, 2012. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586612004030>.
- [58] N. Z. K. Shaari e N. A. Rahman, «Performance of thin film composite in the purification of crude glycerol», pp. 565–570, 2013.

## Netgrafia

- [59] E. Voegele. (2009). Technology allows glycerin to power diesel generator, endereço: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/3076/technology-allows-glycerin-to-power-diesel-generator> (acedido em 21/02/2016).
- [60] F. I. de l'Automobile. (2014). Formula e uses pollution-free glycerine to charge cars, endereço: <http://web.archive.org/web/20150212152226/http://www.fiaformulae.com/en/news/2014/september/formula-e-uses-pollution-free-glycerine-to-charge-cars.aspx> (acedido em 21/02/2016).
- [61] A. INC. (2016). Recovering glycerol and other valuable food additives, endereço: <http://artisanind.com/portfolio/recovering-glycerin-other-valuable-food-additives/> (acedido em 21/02/2016).
- [62] X. Lancrenon e J. Fedders. (2008). An innovation in glycerin purification, endereço: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/2388/an-innovation-in-glycerin-purification> (acedido em 21/02/2016).
- [63] E. Corp. (2011). Typical feeds and usp 99.7 product, endereço: <http://www.eetcorp.com/heepm/feed.htm> (acedido em 21/02/2016).

## Capítulo 3

# Procedimento experimental

O protocolo experimental foi elaborado com base na literatura disponível [1–6], com o objetivo de determinar o desempenho da sequência de purificação de glicerol bruto. Foram testadas algumas modificações na sequência de separação para determinar qual seria a configuração mais viável e simples, para o glicerol bruto em causa. A necessidade de efetuar os ensaios laboratoriais deve-se à grande variabilidade de matéria prima, sendo que os resultados indicados na literatura são muito dispersos e insuficientes para realisticamente avaliar a situação deste glicerol específico. No entanto servem com guia para desenvolvimento do seguinte protocolo experimental.

As instruções indicadas servem como orientação e podem ser adaptadas para outras matérias primas, no fundo, questões específicas como volume e configuração dos vasos, tipo de agitação, tipo de aquecimento, etc. dependem fortemente das propriedades físicas do glicerol bruto utilizado e aos reagentes usados. As melhores condições operacionais neste caso, foram obtidas por tentativa e erro.

A descrição das experiências é separada em secções correspondentes a cada tipo de ensaios. No início de cada secção estão indicados os materiais necessários para cada experiência, seguido por instruções e comentários sobre as experiências. Em geral, os ensaios foram efetuadas seguindo heurísticas gerais para minimizar o erro associado ao ambiente laboratorial. A seguir estão apresentados algumas regras importantes que serviram como orientação para um bom funcionamento no laboratório.

- Analisar as fichas de dados de segurança (*Material Safety Data Sheet*) de todos os materiais envolvidos
- Manter a limpeza máxima do material de vidro e no espaço de trabalho;
- Evitar a contaminação com água, usar mat. vidro bem seca;
- Utilizar luvas e roupa de proteção, especialmente no manuseamento de soluções concentradas;
- Efetuar todas as operações envolvendo solventes orgânicos dentro da hote com ventilação ligada;
- Preservar as amostras da luz solar e da atmosfera laboratorial;
- Utilizar gelo para controlo da temperatura de dissolução de ácidos e bases fortes;
- Proteger as bombas de vácuo utilizando condensadores para líquidos;
- Anotar cada pesagem, medição e observação das experiências, cada detalhe pode ser importante.

Antes de efetuar as experiências, foram fabricadas as soluções necessárias. Os cálculos para preparação das soluções mais importantes estão resumido na tabela A.1 A descrição das experiências é separada em secções correspondentes a cada tipo de ensaios. No início de cada secção estão indicados os materiais necessários para cada experiência, seguido por instruções e comentários sobre as experiências.

### 3.1 Descrição dos métodos

Para a purificação do glicerol bruto foram utilizados métodos físico-químicos indicados nas várias referencias da literatura como indicado no capítulo anterior. O procedimento está esquematizado na figura 3.1.

O primeiro passo de acidificação é usado para remoção de maior parte de MONG (glicérides não reagidos) e sais dissolvidos que são removidos como precipitado após a filtração 1. A seguir, para ajustar o pH foi efetuada a neutralização com soluções concentradas de bases fortes. Para remover a humidade presente nas amostras, efetua-se uma secagem a uma temperatura superior a  $110^{\circ}\text{C}$ . Após redução de humidade das amostras a solubilidade dos sólidos dissolvidos diminui significativamente havendo, normalmente, precipitação de mais um pequena quantidade de sólidos que também são removidos por filtração.

Como ilustrado na figura a seguir efetua-se a extração do glicerol com solventes, como o metanol, para remoção do glicerol dos sólidos dissolvidos, permitindo assim precipitar mais uma fração de sólidos dissolvidos presentes. O solvente é posteriormente recuperado por destilação a vácuo a temperatura superior a  $65^{\circ}\text{C}$ .

Por fim, para melhorar o aspeto do glicerol obtido, utiliza-se carvão ativado para remoção de impurezas coradas, pelo fenómeno de adsorção, obtendo no final uma amostra límpida de glicerol purificado com maior parte de poluentes removidos.

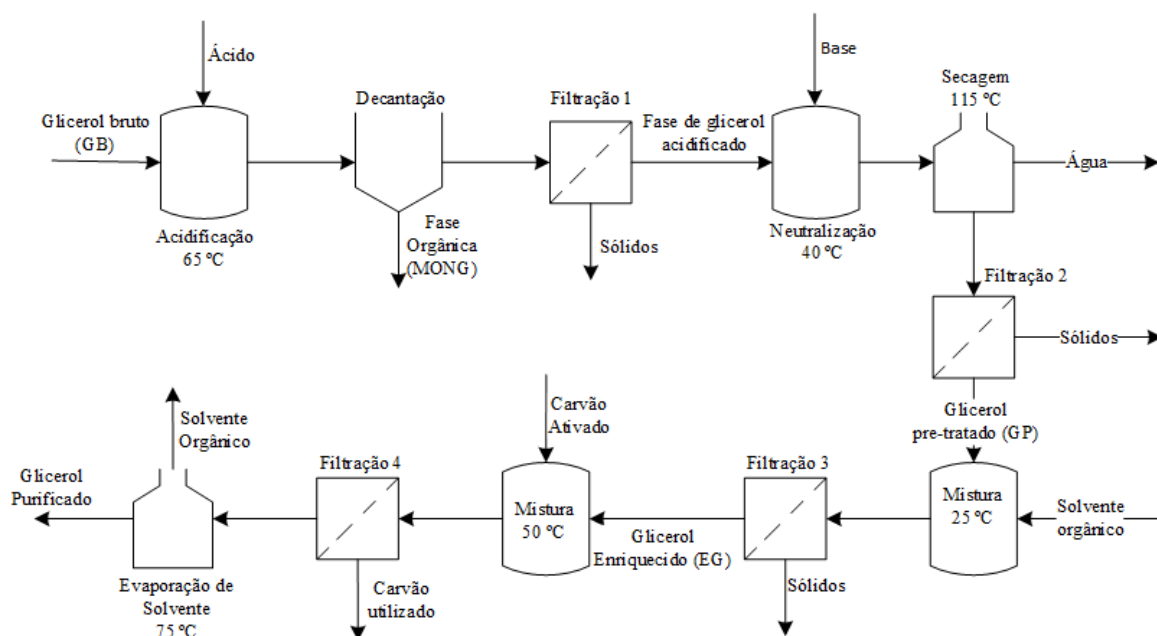


FIGURA 3.1: Representação esquemática de todos os procedimentos efetuados no laboratório, para a purificação do glicerol bruto.

## 3.2 Acidificação do glicerol bruto.

Por acidificação do glicerol bruto devido a polaridade das moléculas envolvidas, e devido a efeitos eletrostáticos é possível separar o glicerol bruto numa fase polar rica em glicerol (FG) fase inferior e uma fase orgânica rica em óleos (FO) que fica no topo devido a uma densidade mais baixa. Dependendo de pH e quantidade de água também pode separada uma camada de sólidos no fundo.

Assim, com os ensaios de acidificação, pretende-se retirar o máximo de impurezas diminuindo o pH do glicerol bruto com auxílio de um ácido mineral. Normalmente, obtém-se as 3 fases: FO no topo, FG no meio e sólidos no fundo da proveta. As fases são separadas por decantação, filtração ou centrifugação caso seja necessário uma separação rápida.

Assim o objetivo destes ensaios é determinar o pH e o ácido que melhor se adequam para o obter a máxima quantidade de fase de glicerol com a maior pureza possível.

### 3.2.1 Materiais e reagentes

#### Materiais

- Copos de vidro;
- Buretas de vidro;
- Provetas de vidro;
- Pipetas automáticas;
- Banho termo-estático;
- Termómetros;
- Sonda para medição de pH;
- Balança analítica;
- Placa de aquecimento com controlo de temperatura e agitação magnética;
- Centrífuga;
- Consumíveis (parafilme, folha de alumínio, papel, pipetas, frascos, água destilada...).

#### Reagentes

- Soluções de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  3 M e 5 M);
- Ácido fosfórico concentrado ( $H_3PO_4$  85% m/m);

### 3.2.2 Procedimento

Como indicado pelo  $pK_{a_{H_3PO_4}} = 2.16$  o ácido fosfórico é um ácido mais fraco que o ácido sulfúrico ( $pK_{a_{H_2SO_4}} < 1$ ). Assim é de esperar que seja necessário mais ácido

fosfórico para o mesmo efeito no pH. É necessário avaliar o desempenho de vários ácidos para verificar se o resultado corresponde ao indicado. Para efetuar as experiências serão utilizado os seguintes reagentes:

1. Inicialmente medir e registrar a massa de todo o material de vidro a utilizar, deste modo é possível avaliar as perdas de massa.
2. Recolher uma amostra grande ( 800 ml) de glicerol bruto e derreter a uma temperatura de 60 °C com agitação mecânica por uma hora, para promover um homogeneização completa da mistura, até obter um líquido escuro mas homogêneo.
3. Após homogeneização medir o volume necessário para cada ensaios com uma proveta, e distribuir por copos mais pequenos, registrando a massa de cada amostra. Guardar as amostras tapadas num local protegido de humidade.
4. Retirar uma amostra colocar na placa e ligar a agitação para aquecer até 65-70 °C. Verificar frequentemente se a agitação é suficiente , já que pode haver formação de zonas mortas se a velocidade ou a configuração do agitador não forem devidamente escolhidos.
5. Colocar a sonda de pH no copo como se ilustra na figura 3.2 com a amostra de modo estar mergulhada no mínimo até o nível mínimo indicado na sonda, para um bom funcionamento. Se não houver líquido suficiente no copo, a leitura do nível de pH torna-se impossível.



FIGURA 3.2: Instalação laboratorial para acidificação de glicerol bruto, similar ao ensaio de neutralização.

6. Mantendo a temperatura do glicerol, com o auxílio de uma bureta adicionar lentamente a solução ácida preparada, vigiando continuamente o valor de pH da mistura.

7. Após atingir o pH desejado, transferir as amostras para provetas ou funil de decantação e deixar repousar o tempo suficiente para ocorrer a separação completa das fases.
8. Após separação completa, com auxílio de uma régua medir e registar a altura de cada uma das camadas.
9. Separar e pesar as camadas obtidas. Reservar 10 ml de cada fase em frascos para análise posterior.
10. A seguir, pode se efetuar uma filtração para retirar os sólidos. Caso não seja efetuada a filtração FG é transferida para armazenamento e o sais serão decantados e retirados após neutralização.

### 3.3 Neutralização

No passo seguinte é necessário ajustar o pH até obter uma fase de glicerol neutra. Para tal utilizam-se soluções concentradas de bases fortes com o hidróxido de sódio e de potássio. A elevada concentração é necessária para limitar a introdução de água na mistura, já que esta dissolve os sais que se pretendem separar. De forma semelhante ao ensaio de acidificação, a neutralização consiste em adicionar lentamente hidróxido até a mistura atingir um pH próximo de 7.

Os ensaios de neutralização permitem determinar experimentalmente a quantidade de base utilizada e quantidade de sais formados. O objetivo destes ensaios é determinar qual é o reagente mais viável para utilização considerando a pureza do glicerol obtido, e o custo do reagente necessário.

#### 3.3.1 Materiais e reagentes

##### Materiais

- Copos de vidro;
- Buretas de vidro;
- Termómetro;
- Sonda para medição de pH;
- Balança analítica;
- Placa de aquecimento com controlo de temperatura e agitação magnética;

##### Reagentes

- Solução concentrada de hidróxido de sódio ( $NaOH$  12 M);
- Solução concentrada de hidróxido de potássio ( $KOH$  12 M)

### 3.3.2 Procedimento

1. A fase de glicerol é colocada num copo com agitação magnética, termómetro e medidor de pH.
2. A FG apresenta uma viscosidade mais baixa que o glicerol bruto, permitindo efetuar os ensaios a temperatura ambiente. Para facilitar a mistura e a velocidade de resposta do medidor de pH é recomendável aquecer as amostras de fase de glicerol até um temperatura de 40-50 °C.
3. Com auxílio de uma bureta, adicionar lentamente a solução de hidróxido até atingir pH 7. Algumas amostras podem formar precipitados nesta fase.
4. Após obter a mistura neutra, esta é aquecida a uma temperatura de 110 °C por umas horas de modo remover parte da água presente na amostra. A secagem também pode originar precipitação de mais sólidos.
5. Por último é necessário filtrar todos os sólidos presentes na mistura e armazenar a fase de glicerol neutralizada.

### 3.4 Extração Líquido-Líquido

Embora tenham sido separados sólidos ao longo das operações anteriores, o glicerol ainda possui quantidades significativas de sais dissolvidos. Para a separação de mais sólidos, utiliza-se um solvente orgânico para extração do glicerol do sal mineral. O sal mineral apresenta solubilidades baixas em alguns solventes orgânicos. Ao adicionar solvente orgânico, como um álcool, a solubilidade dos sais na mistura diminui significativamente, havendo precipitação de sólidos. O solvente utilizado deve apresentar grande afinidade com o glicerol e baixa solubilidade para sais minerais.

O objetivo deste ensaio é determinar o solvente com melhor desempenho atendendo aos aspetos importantes indicados a seguir:

- Quantidade de sólidos formados;
- Quantidade de solvente recuperado;
- Pureza do glicerol obtido;
- Remoção dos compostos corados.

Para determinar o solvente mais viável, inicialmente foram testados vários solventes orgânicos polares e apolares indicados na literatura. Os solventes polares misturam-se facilmente com a FG sendo necessário recupera-los por intermédio de destilação. Por outro lado os solventes apolares são imiscíveis em FG, permitindo uma recuperação muito mais fácil do solvente por decantação ou centrifugação. Posteriormente os solventes com melhor desempenho foram utilizados em várias proporções volumétricas para determinar a influencia da concentração do solvente na quantidade de sólidos removidos e pureza de glicerol enriquecido obtido.



### 3.4.1 Materiais e reagentes

#### Materiais

- Balões Erlenmeyer com tampas;
- Balões de destilação com várias bocas esmerilhadas;
- Funil de decantação;
- Termômetros;
- Pipetas automáticas;
- Placas de agitação magnética;
- Balança;
- Manta de aquecimento;
- Vidraria de laboratório para ensaios de destilação (adaptadores, condensador, ...)
- Bomba de vácuo;
- Condensador com gelo;
- Material para isolamento térmico;
- Suportes de laboratório.

#### Reagentes

Foram utilizados solventes orgânicos polares:

- Metanol (pureza 99.6 %);
  - Propanol (pureza 99.8 %);
- e solventes polares:
- Éter dietílico (pureza 99.7 %);
  - Hexano.

### 3.4.2 Procedimento

1. Utilizando uma pipeta automática transferir o volume desejado de FG para um erlenmeyer, adicionar o volume de solvente desejado e iniciar agitação.
2. Após obter uma mistura completa (difícil para solventes apolares), filtrar a mistura para separar os sólidos formados. O filtrado vai ser tratado conforme o tipo de solvente utilizado.

Para solventes apolares:

3. Após filtração, o solvente apolar pode ser separado do glicerol pela decantação gravítica ou centrifugação. Neste caso no topo obtém-se o solvente apolar, e na fase de baixo o GE.

Para solventes polares:

4. Com o auxílio de suportes de laboratório montar uma instalação laboratorial de destilação como indicado na figura 3.3. Ao balão de destilação, ligar por intermédio de um cotovelo o condensador inclinado. No final colocar o balão de recolha do destilado através de um tubo de receção a vácuo. Por último ligar o condensador a torneira de água que será utilizada como líquido de arrefecimento. No caso dos solventes com baixa temperatura de ebulição pode ser útil utilizar gelo para arrefecer o balão de recolha retardando a perda do solvente por evaporação, especialmente em condições de pressão reduzida.



FIGURA 3.3: Instalação laboratorial de destilação a vácuo.

5. Transferir quantitativamente a amostra de FG neutra para o balão de destilação de tamanho adequado.
6. Inserir no balão um termómetro para monitorização de temperatura e colocar o balão numa manta ou uma placa de aquecimento e ligar o balão ao condensador.
7. Caso se pretenda operar a pressão negativa, conectar a instalação, por intermédio do tubo de receção, uma bomba de vácuo com controlo de pressão.
8. A seguir ligar o aquecimento e o vácuo. No ponto de ebulição do solvente a temperatura irá estabilizar e o solvente entra em ebulição. Os vapores são condensados e recolhidos.
9. Quando a quantidade de solvente diminui a temperatura de ebulição da mistura começa a subir. Tentar manter a temperatura constante nesta fase para não permitir a ebulição de outros compostos.

10. Quando a temperatura da mistura subir 10-20 °C acima da temperatura de ebulição do solvente, parar a destilação e quantificar o solvente recuperado e quantidade de FG. Reservar amostras de solvente e de glicerol enriquecido obtido para posterior análise de água e teor de glicerol.

### 3.5 Adsorção em carvão ativado

Após recuperação do solvente o glicerol enriquecido apresenta um aspeto límpido, transparente e homogêneo no entanto apresenta uma cor laranja escuro. Para melhor os aspeto visual, na literatura é indicado efetuar adsorção dos compostos corados em carvão ativado (CA). Embora a adsorção em carvão ativado não aumente significativamente a pureza, a redução da cor pode ser importante para algumas aplicações.

Foram testados dois tipos de CA em várias concentrações para determinar o tipo e a concentração do CA que permite obter uma descoloração máxima do glicerol enriquecido.

Também pode ser eficaz utilizar um solvente com viscosidade reduzida para diminuir a resistência a transferência de massa. A introdução do solvente no glicerol enriquecido pode facilitar a penetração dos compostos corados nos poros do CA aumentando a eficiência de adsorção. Para verificar qual é o efeito de utilização de solvente, adicionar e misturar metanol (devido a facilidade na recuperação) no glicerol enriquecido antes de adicionar CA.

Neste caso, para evitar duas destilações na sequencia, será mais razoável efetuar a adsorção em CA *antes* da recuperação do solvente no ensaio de extração LL, descrito na secção 3.4.

#### 3.5.1 Materiais e reagentes

##### Materiais

- Balões Erlenmeyer com tampas;
- Termómetros;
- Pipetas automáticas;
- Placas de aquecimento com agitação magnética;
- Balança;
- Dissecadores ou estufa;

##### Reagentes

- Carvão ativado de grau analítico em pó fino;
- Carvão ativado comercial granulado;
- Metanol para uso analítico 99.6%;

### 3.5.2 Procedimento

1. É recomendável inicialmente efetuar a secagem do carvão ativado e proteger de humidade preservando o CA dentro dissecador ou estufa.
2. Colocar um agitador magnético e o volume desejado de glicerol enriquecido (GE) dentro de um Erlenmeyer.
3. No caso de se utilizar metanol, adicionar o solvente ao Erlenmeyer com o GE e ligar a agitação até obter uma mistura perfeita. Este passo pode ser evitado ao usar as amostras preparadas para extração LL depois da filtração de sólidos, descrita na secção anterior.
4. Com agitação ligada, adicionar, gradualmente o CA até atingir a concentração pretendida.
5. Manter a mistura com agitação pelo menos 20 minutos para promover uma adsorção completa. Pode ser necessário aumentar a temperatura da mistura para diminuir a viscosidade e aumentar a transferência de massa à superfície do sólido.
6. No final é necessário separar o CA do EG por intermédio de filtração. Para filtrar utiliza-se papel de filtro e a seguir filtro de seringa  $0.45 \mu m$
7. Caso seja utilizado solvente, após filtração do CA, é necessário remover o solvente por intermédio de destilação.
8. Após obter o glicerol purificado, isento de solvente e CA, avaliar a remoção da cor do glicerol agrupando o resultado conforme 4 níveis numa escala qualitativa (descoloração: não detetável; visível; significativa ou completa);
9. Guardar as amostras do glicerol purificado obtido para posterior análise de composição.

## 3.6 Filtração

Como já foi referido nas secções anteriores, é preciso efetuar ensaios de filtração ao longo da sequencia de separação, para libertar o glicerol de sólidos precipitados e CA. Assim a filtração deve ser utilizada ao longo de vários passos do processo, nomeadamente, após acidificação 3.2, neutralização e secagem 3.3, extração líquido-líquido 3.4 e após adsorção em carvão ativado 3.5, no entanto é possível evitar a filtração após acidificação, retirando os sais somente depois da neutralização 3.3.

### 3.6.1 Materiais e reagentes

- Copos;
- Kitasato;
- Funil de Büchner;
- Placas de aquecimento com agitação magnética;

- Balança;
- Bomba de vácuo;
- Estufa;
- Folhas de filtro
- Filtros de seringa 0.45  $\mu m$ .

### 3.6.2 Procedimento

1. Quantificar a quantidade de glicerol a ser filtrado.
2. Montar a instalação de filtragem ligando a bomba de vácuo ao kitasato colocar folhas de filtro de tamanho adequado no funil de Büchner
3. Filtrar as amostras pelo papel filtro. No caso que a velocidade de filtração diminua drasticamente trocar a folha de filtro.
4. Após filtração, recolhe-se a amostra de glicerol do kitasato para um copo de armazenamento.
5. O bolo de sólidos formado foi lavado com etanol, para remoção do resto de glicerol. Os sólidos são transferido para estufa onde são secos ate apresentar um pó fino seco.
6. Quantificar a amostra de glicerol e a quantidade de sais obtidos.

## 3.7 Teste de pureza do glicerol

Para determinação da eficiência das separações envolvidas, é necessário quantificar a pureza do glicerol obtido, em cada etapa de separação.

Foram efetuados testes de acidificação para uma gama alargada de pH entre 1 e 5 para determinar a quantidade, fração volumétrica, da FG obtida. Adicionalmente foram efetuados testes com 2 ácidos em várias concentrações para verificar qual o efeito do tipo de ácido e da concentração do ácido no volume e pureza da FG formada.

No entanto, avaliar a pureza do glicerol na FG é uma tarefa difícil, especialmente para uma pequena empresa que tem que recorrer a serviços externos para analisar a quantidade de glicerol em amostras líquidas.

No presente trabalho foram utilizados métodos baratos e simples para análises de pureza de glicerol, que podem ser facilmente replicados em laboratórios básicos sem necessidade de grandes investimentos em maquinas caras de análise de composições. Foram utilizadas várias técnicas para determinar a pureza de glicerol, entre quais a mais importante é o método químico descrito na [7].

Esta técnica não é muito prática se for necessário analisar uma quantidade grande de amostras. No entanto permite avaliar sem grande esforço e custo mais de 50 amostras por dia e os resultados embora enviesados, quando sujeitas a uma calibração fornecem resultados bastante precisos.

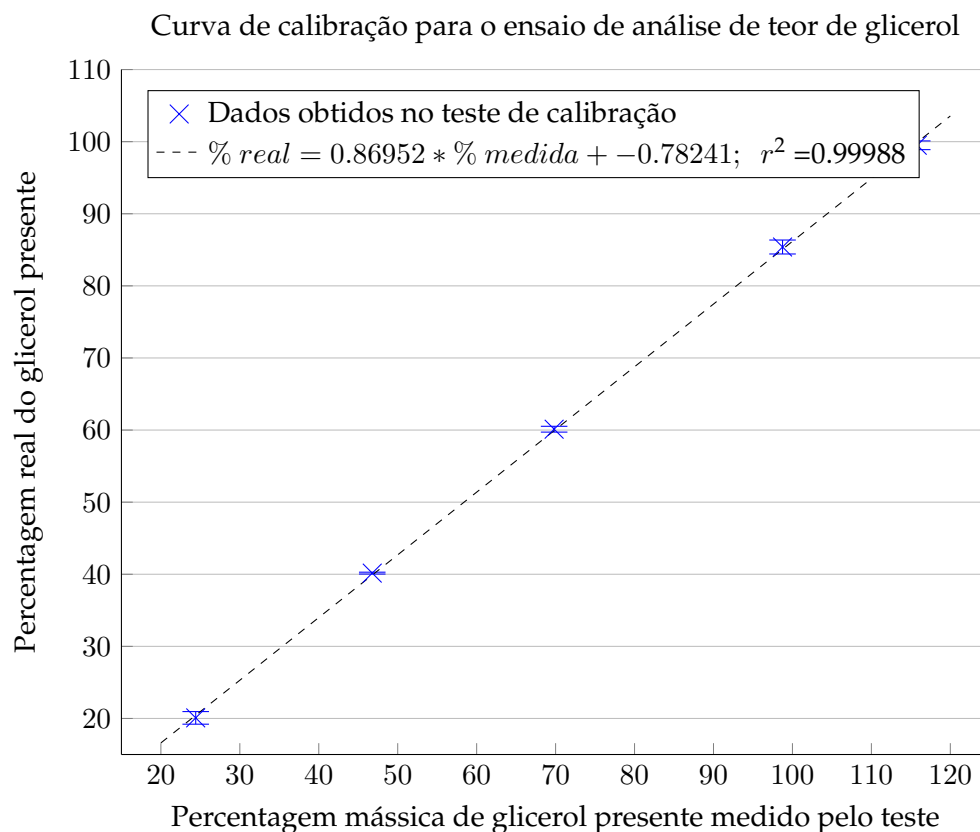


FIGURA 3.4: Representação da reta de calibração para o teste de análise de glicerol. Calculada a partir de regressão linear dos dados experimentais.

Este procedimento, baseado na reação química do glicerol com metaperiodato de sódio, na qual há formação de ácido fórmico através da reação 3.1.



O ácido formado é titulado a seguir com solução padrão de hidróxido de sódio. O volume de titulante e a massa de amostra, são utilizadas para calcular a percentagem mássica de glicerol nas amostras através da seguinte fórmula indicada a seguir.

$$\%(m/m) = (V_1 - V_2) \times T \times 0.0921 \times \frac{100}{m} \quad (3.1)$$

onde:

$V_1$  - volume de solução padrão NaOH usada na titulação da amostra;

$V_2$  - volume de de solução padrão de NaOH usado na titulação do branco;

$T$  - é normalidade exacta da solução de hidróxido de sódio usada;

$m$  - massa de amostra de glicerol que participa na reação com metaperiodato de sódio.

Para verificar a precisão deste procedimento de análise de glicerol, inicialmente foram efetuados uma serie de testes sobre amostras de mistura de glicerol com água, com concentração conhecida de glicerol.

Com base nos resultados obtidos para as soluções padrão preparadas é possível traçar uma curva de calibração que relaciona a medição experimental com o teor real de glicerol na amostra. Após efetuar os ensaios de calibração e utilizar o método de mínimos quadrados para interpolar os dados no intervalo de concentrações medidas.

Tendo dados experimentais suficientes, traçar a linha de calibração calculada com base nos pontos experimentais obtidas.

Após efetuar os ensaios verificou-se que o valor indicado esta enviesado em relação ao valor verdadeiro, no entanto foi observada uma relação linear entre estas duas medidas. Assim para calcular a concentração real introduz-se o valor obtido no ensaios, na equação da reta de calibração ilustrada na figura 3.4 e calcula-se o valor verdadeiro do teor de glicerol.

Neste caso foram efetuados 5 medições de soluções com vários níveis de concentração de glicerol. A média de cada concentração foi utilizada para o cálculo de regressão linear que melhor se ajuste aos pontos obtidos. Os resultados das medições encontram-se na figura 3.4 e no apêndice A.3. Assim, pode-se utilizar a expressão analítica da equação ou um método gráfico para determinar a verdadeira concentração de glicerol nas amostras. A reta de calibração calculada será utilizada em todos os testes ao longo do trabalho para corrigir o valor pureza de glicerol obtido.

## Bibliografia

- [1] K. Yong, T. Ooi, K. Dzulkefly, W. Wan Yunus e A. Hazimah, «Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant», *Journal of Oil Palm Research*, vol. 13, pp. 16–21, dez. de 2001.
- [2] R. Manosak, S. Limpattayanate e M. Hunsom, «Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, n° 1, pp. 92–99, 2011.
- [3] S. Kongjao, S. Damronglerd e M. Hunsom, «Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant», *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, n° 3, pp. 944–949, 2010.
- [4] M. Hájek e F. Skopal, «Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production», *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 9, pp. 3242–3245, 2010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409017593>.
- [5] C. Tianfeng, L. Huipeng, Z. Hua e L. Kejian, «Purification of crude glycerol from waste cooking oil based biodiesel production by orthogonal test method», *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, vol. 15, n° 1, pp. 48–53, 2013.
- [6] A. Hazimah, T. Ooi e S. A., «Recovery of glycerol and diglycerol from biodiesel pitch», *Journal of Oil Palm Research*, vol. 15, pp. 1–5, jun. de 2003.
- [7] A. Hauftenne, *Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives*, P. P. Ltd., ed., 6. Louvain-la-Neuve, Belgium, 1982, vol. 54, pp. 1257–1295.





## Capítulo 4

# Apresentação de resultados

Para determinar o desempenho das separações foi avaliada a pureza das FG formada como também outros dados importantes como: teor de água presente, teor de sólidos precipitados e observações sobre o aspeto visual das amostras incluindo: cor, turvação, viscosidade, textura etc.

A pureza de glicerol foi determinada através de método químico referido na secção 3.7 e por métodos alternativos como análise termogravimétrica e elementar.

Para completar a informação sobre a composição, a água foi quantificada com auxílio de um instrumento de titração volumétrica Karl Fischer. O equipamento foi testado com soluções padrão e apresentou resultados fiáveis com variabilidade bastante reduzida.

A quantidade de sal precipitado foi medido após filtração das amostras, lavagem com etanol e secagem do bolo. Em cada etapa pretende-se maximizar a quantidade de sólidos precipitados já que isto conduz a uma melhor pureza de glicerol nas amostras. O aspeto visual foi também avaliado numa escala qualitativa comparando os resultados dos vários ensaios para concluir sobre a concentração de compostos corados nas amostras.

Após os ensaios laboratoriais descritos no capítulo anterior, foram gerados uma quantidade considerável de dados. Neste capítulo serão apresentados a maior parte destes resultados reorganizados para uma melhor leitura.

Os resultados estão organizados por secções relativas a cada tipo de experiência laboratorial apresentando os resultados mais importantes nomeadamente utilização de reagentes, condições operacionais, frações separadas, pureza obtida e outras.

No final de cada secção apresenta-se os resultados dos testes de validação e discute-se os resultados de maior relevância para o desempenho da operação.

### 4.1 Caracterização de glicerol bruto.

Para os ensaios de acidificação, descritos na secção 3.2, foi utilizado o GB fornecido a temperatura de ambiente em estado sólido. Parte representativa do GB é derretida a 50 °C e homogeneizada antes dos ensaios.

Após aquecimento a mistura apresenta o aspeto de um líquido homogéneo de cor escura, viscosidade elevada e densidade de  $1052.4 \text{ kg/m}^3$ . Na figura 4.1 encontra-se um exemplo de glicerol bruto nestas condições.



FIGURA 4.1: Amostra de glicerol bruto (GB) após aquecimento e homogeneização.

A pedido da empresa, o GB produzido foi analisado externamente para determinação da composição aproximada.

O teor de glicerol foi analisado utilizando a norma ISO 2879:1975 e ISO 2464:1973 para o teor de MONG. O resultado obtido para duas amostras está indicado na tabela 4.1.

TABELA 4.1: Resultados de composição de Glicerol Bruto disponibilizado pela empresa colaboradora.

Amostra	Teor de voláteis % (100°C)	Teor de cinzas % (850°C)	Teor de glicerol %	Teor de MONG %
1	31	3	28	38
2	15	2	30	53

Como se pode observar na tabela 4.1, o teor de glicerol inicial no GB é cerca de 30 % em massa. A GB ainda possui uma quantidade elevada de MONG que nesse caso corresponde aos ácidos gordos livres e glicerídeos não convertidos completamente, e possui quantidades de até 30 % de água e metanol sobre forma de voláteis.

As amostras apresentam ainda teor de cinzas significativo o que indica teor substancial de sais inorgânicos constituídos, na maior parte, por iões minerais de sódio e cloretos proveniente dos óleos alimentares usados e do excesso de catalisador utilizado na transesterificação.

#### 4.1.1 Análise de proximidade

Para obter mais informação fez-se uma análise de proximidade de GB onde foram efetuados ensaios de TGA (*Termogravimetric Analysis*) que permite obter uma ideia da composição das amostras através da medição das frações mássicas volatilizadas, ao longo de um aumento gradual de temperatura.

Assim há possibilidade de indiretamente determinar uma composição aproximada das

amostras com base na perda de massa. Na figura 4.2 está representado o gráfico TGA de variação de massa de uma amostra de GB entre uma temperatura de 0 e 600 °C.

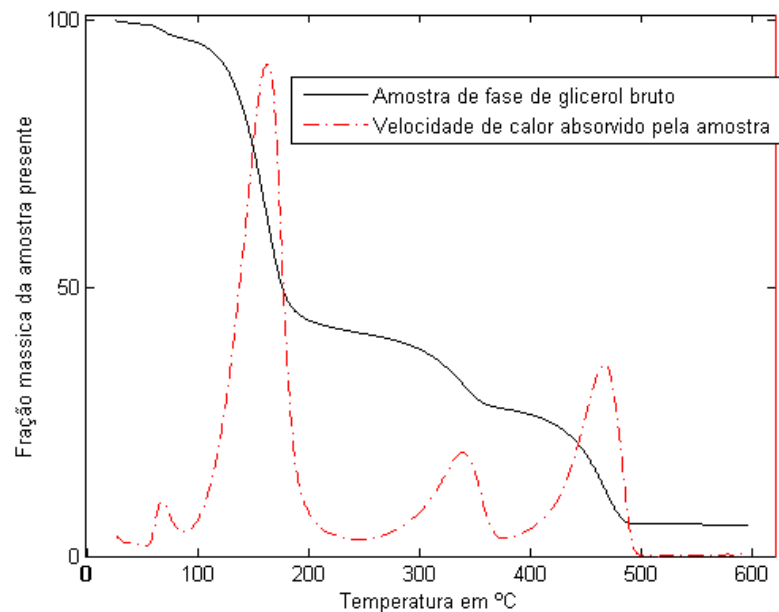


FIGURA 4.2: Variação da massa de amostra de glicerol bruto e de glicerol puro com a temperatura durante um aquecimento gradual até 600 °C.

Foi desenvolvido um algoritmo em Matlab B.1 que analisa os dados de perda de massa obtidos e identifica os picos do calor absorvido, que indicam a degradação de um novo componente.

Assim quando existe um pico visível no calor absorvido que tem associado uma queda acentuada na fração mássica identifica-se como início de degradação de um novo componente.

A zona da queda acentuada de massa, entre 2 picos consecutivos permite, com pequenas afinações, avaliar a fração mássica aproximada correspondente a cada componente da análise de proximidade considerada.

A ferramenta desenvolvida também permite visualmente destacar as fases por desenho de linhas horizontais que separam as frações mássicas de cada componente identificado.

Na figura 4.3 está ilustrado o gráfico obtido após implementação da algoritmo desenvolvido. O cálculo permite estimar as massas através da diferença entre as linhas horizontais apresentadas no gráfico.

Na figura também foi ilustrada a variação de massa com a temperatura de uma amostra de controlo constituído por glicerol puro para determinar com certeza qual das quedas no perfil observado corresponde ao glicerol.

Pode-se observar que a queda do glicerol puro e o perfil de GB coincidem na zona de temperaturas entre 150 e 200 °C, o que indica que a fração mássica correspondente a esta zona é de fato o glicerol.

Também foi concluído por comparação que o glicerol é o componente em maior quantidade no glicerol bruto. Após implementar a rotina em Matlab foram estimadas as seguintes de frações mássicas para o GB:

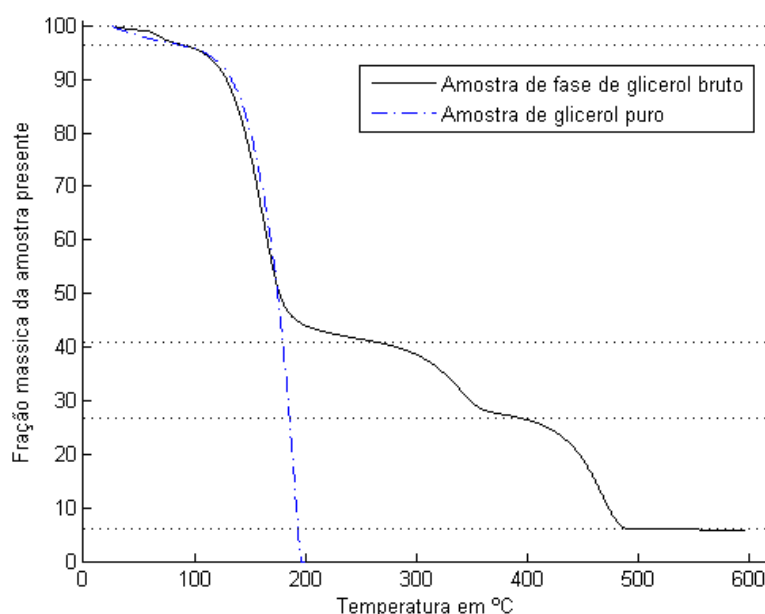


FIGURA 4.3: Variação da massa de amostra de glicerol bruto e de glicerol puro com a temperatura durante um aquecimento gradual até 600 °C.

- 7 % de voláteis;
- 54 % de glicerol;
- 34 % de ácidos de gordos ou MONG;
- aproximadamente 5 % de compostos inorgânicos.

Embora a composição obtida através dos ensaios TGA seja ligeiramente diferente da composição indicada na tabela 4.1, esta é consistente com o tipo de compostos presentes na amostra de GB e representa uma boa aproximação.

Os dados TGA apresentam resultados aceitáveis para determinação qualitativa dos compostos presentes. Este método é menos fiável a nível de caracterização quantitativa de compostos, no entanto permite obter dados aproximados satisfatórios, sendo por isso uma técnica simples e útil para análise de amostras de glicerol bruto, especialmente em ambiente industrial.

## 4.2 Acidificação

### 4.2.1 Observações e recomendações

A temperatura do GB antes do ensaio de acidificação deve ser superior a 50 °C para promover uma mistura uniforme dentro de todo o volume.

A agitação deve ser suficiente para promover uma boa mistura no entanto observou-se que a utilização de velocidade excessiva do agitador pode originar um vórtice profundo no centro do líquido que promove a mistura do GB com o ar à superfície.

A mistura com o ar pode originar a formação de uma grande quantidade de bolhas

no seio do GB formando uma espuma densa impedindo a continuação da mistura do ácido.

A imagem 4.4 representa um exemplo de GB no qual foi utilizado uma agitação demasiado rápida formando uma espuma densa, que em condições normais deve ser evitada.



FIGURA 4.4: Formação de mistura coloidal devido a elevada velocidade de agitação.

A formação de espuma diminui drasticamente a eficiência da mistura impedindo que o ácido se misture com GB. Formação de espuma também pode indicar a presença de alguns sabões na mistura.

À escala industrial este efeito pode ter consequências graves para os equipamentos envolvidos devido a mudança súbita das propriedades do material. Por isso a velocidade de agitação deve ser adequadamente controlada promovendo uma boa agitação mas sem formação de espumas.

Ao efetuar os ensaios de acidificação, sobre o GB 4.1 fornecida pela empresa colaboradora, observa-se normalmente formação de 3 camadas: fase orgânica (FO) no topo, fase rica em glicerol (FG) fase intermédia e fase sólida (FS) no fundo. Observou-se que a quantidade, o aspeto e as propriedades das fases formadas dependem fortemente das condições operacionais e reagentes utilizados.

Nos ensaios de acidificação efetuados foi analisou-se a influencia de pH e de tipo de ácido usado sobre as características das fases formadas, com o objetivo de determinar os parâmetros que permitem maximizar o rendimento da recuperação do glicerol.

O rendimento da recuperação foi avaliado tendo como base a fração volumétrica da FG formada, pureza do glicerol obtido nesta fase e quantidade de sólidos precipitados.

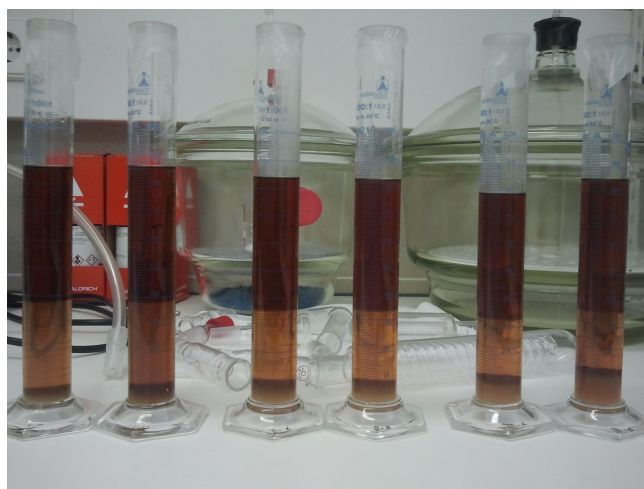
Com os resultados obtidos nesses ensaios pretende-se atingir um compromisso satisfatório tendo em conta os seguintes objetivos, por ordem de prioridade:

1. Maximizar a concentração de glicerol obtido na FG que permite obter um produto final de melhor qualidade;
2. Minimizar o consumo de reagentes e energia de modo a poupar a maior quantidade de recursos naturais e produzir menor quantidade de resíduos;
3. Maximizar a fração volumétrica da FG obtida, já que permite garantir que a máxima quantidade de glicerol foi extraída da mistura;
4. Maximizar a quantidade de sólidos precipitados que permite obter glicerol com menor quantidade de sais dissolvidos e maior pureza de glicerol;
5. Minimizar o tempo de decantação gravítica, especialmente útil caso não haja possibilidade de utilizar centrífugas.

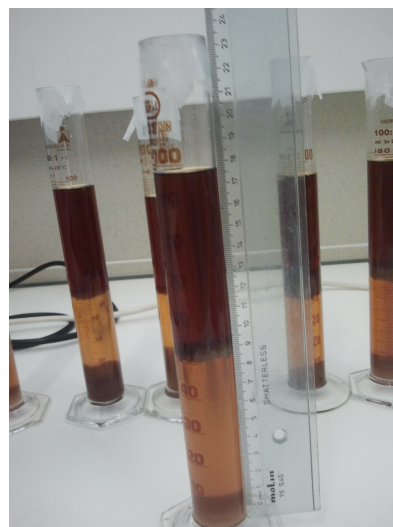
Durante a elaboração dos ensaios foram observadas algumas particularidades importantes no comportamento das amostras para cada uma das soluções ácidas utilizadas.

Algumas observações importantes estão indicadas na secção seguinte, permitindo analisar as diferenças e similaridades entre utilização de ácidos fosfórico ou sulfúrico no passo de acidificação de GB.

### Ácido fosfórico



(A) Exemplo de acidificação para vários pH utilizando ácido fosfórico concentrado.



(B) Medição de frações volumétricas das fases separadas.

FIGURA 4.5: Exemplo de resultado e medição efetuadas nos ensaios de acidificação.

- O ácido fosfórico concentrado deve ser adicionado com cuidado, já que no início dos ensaios ao adicionar o ácido existe um aumento rápido da viscosidade da mistura, dificultando a agitação e a mistura do ácido. De modo a evitar a subida rápida de viscosidade recomenda-se uma adição lenta do ácido, aumentar a temperatura do GB ou utilizar um solvente. Embora o aumento de viscosidade observado seja substancial, o efeito é temporário e ao atingir pH abaixo de 7 a viscosidade diminui novamente.



- Quando o pH atingir valor abaixo de 7 observa-se também uma alteração da coloração da amostras que passa de um castanho escuro para uma cor-de-laranja. Nesta fase há também uma diminuição significativa de viscosidade da mistura.
- Também foi observado que quando o pH diminui abaixo de 6, começa haver separação de fases ainda com a agitação ligada. Para contrariar a decantação durante o ensaio é necessário aumentar a velocidade de agitação de modo a arrastar e misturar toda a fase orgânica que se acumula no topo da mistura. Nesta fase já não foi observada formação de espumas devido à diminuição de viscosidade.
- Como ilustrado na figura 4.5a, após decantação, a FG é um líquido translúcido com uma cor alaranjada. A FS de sólidos como se pode ver tem uma cor clara e o FG apresenta um aspeto de líquido escuro.

### Ácido Sulfúrico

Embora em termos gerais o comportamento nos ensaios seja similar ao descrito na utilização de ácido fosfórico, obtendo-se geralmente 3 fases, eventualmente foi observada formação de 4 fases com uma camada intermédia. A formação dessa camada deve-se a separação deficiente da fase sólida e alguns compostos orgânicos presentes. Existem algumas diferenças significativas dos dois ácidos tanto no aspeto com também nas propriedades das fases. Assim observa-se as seguintes tendências ao utilizar solução de ácido sulfúrico nos ensaios de acidificação de GB.

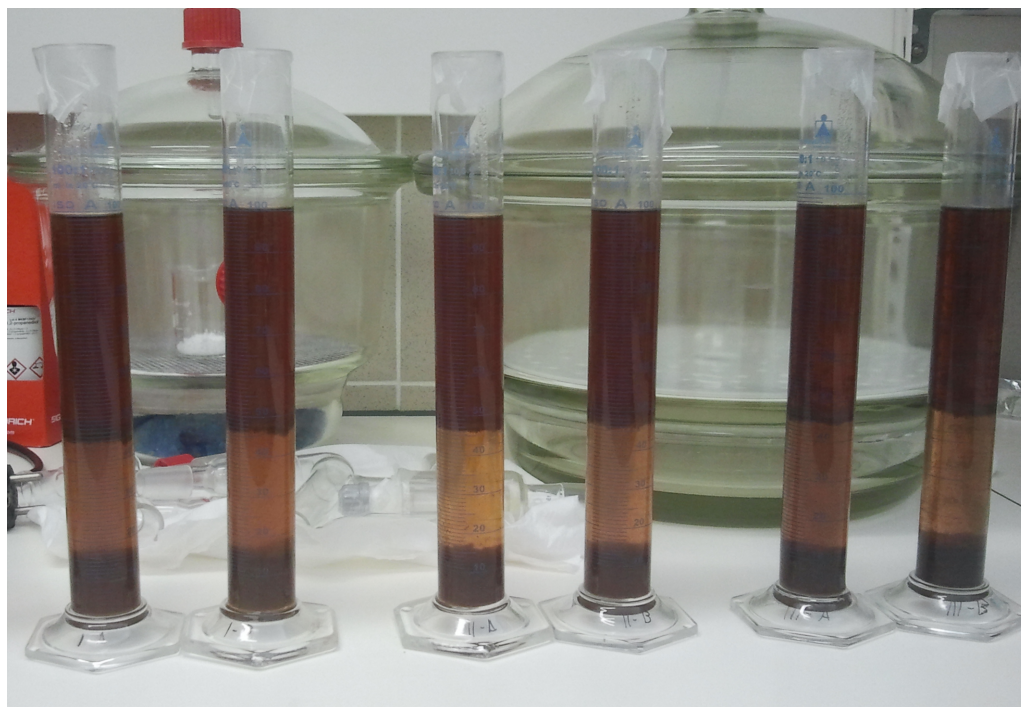


FIGURA 4.6: Exemplo de ensaio de acidificação com ácido sulfúrico para pH 1(esquerda), 2,5(meio) e 4(direita).

- Semelhante ao caso anterior, foi observada uma alteração do aspeto da amostra de GB a partir de pH 6.5, passando de um líquido homogêneo para uma mistura heterogênea de cor cinzento escuro.

- Ao contrário do caso de utilização de ácido fosfórico, ao utilizar o ácido sulfúrico em solução 3 M, não foi observado uma subida significativa da viscosidade de mistura ao longo do ensaio, provavelmente devido ao maior teor de água introduzida logo no início com a solução ácida mais diluída. A água atuando como um solvente, diminui suficientemente a viscosidade para permitir uma mistura adequada.
- A FG obtida na acidificação com ácido sulfúrico tem um aspeto menos límpido que no caso do ácido fosfórico, apresentando uma cor de amarelo escuro de maior opacidade devido a turvação. Um exemplo de ensaio com  $H_2SO_4$  está ilustrado na imagem 4.6. Na figura pode-se observar que ao contrário do caso de utilização de  $H_3PO_4$ , os sólidos formados apresentam uma cor cinzenta escura.
- A viscosidade da FG obtida com ácido sulfúrico é sensivelmente mais baixa, o que se traduz numa filtração mais rápida, no entanto elevado teor de água significa elevado teor de sais dissolvidos e gastos energéticos na secagem maiores.
- Também da figura pode observar-se que existe uma influencia do pH sobre a coloração da FG após a decantação, sendo a FG mais límpida para pH de 2.5 e FG mais escura para pH 1 e 4. Uma possível explicação é que o efeito eletrostático é mais eficiente a remover os compostos corados da FG para os valores dados de pH.

#### 4.2.2 Quantidade de reagente

Embora se pretenda maximizar a formação de FG, que é a fase rica em glicerol, deve-se ter atenção que a água, juntamente com outros compostos presente na mistura, também fica retida na FG. Assim maximizar a formação da FG não significa necessariamente elevada quantidade de glicerol recuperado.

O que se pretende é, dentro das condições estudadas, encontrar o pH que permite maximizar simultaneamente a massa e a pureza da FG.

A influencia do pH na acidificação foi analisada efetuando os ensaios para uma gama de pH entre 1 e 5 utilizando ácido fosfórico concentrado e solução de ácido sulfúrico (3 M). Na figura 4.5a está ilustrado um exemplo de acidificação de glicerol com ácido fosfórico concentrado para 3 valores de pH.

De modo a obter resultados fiáveis foram efetuados pelo menos 2 réplicas para cada ensaio. Os principais resultados dos ensaios de acidificação encontram-se no apêndice A.4.

Para determinação das frações volumétricas das camadas formadas, após uma decantação de aproximadamente 15 h, as alturas das respetivas interfaces foram medidas com auxílio de uma régua como indicado na figura 4.5b.

#### Quantidade de ácido utilizado

Para determinar a quantidade de reagentes necessários para passo de acidificação, os dados dos volumes de soluções ácidas adicionadas foram transformados em massa de ácido concentrado (comercialmente disponível) e normalizados por unidade de massa de amostra de glicerol bruto utilizado no tratamento. Assim, para facilitar a análise no ambiente industrial, decidiu-se usar como base de cálculo 1 tonelada de



glicerol bruto.

Nas figuras seguinte estão apresentadas a massa de reagentes de grau técnico (disponível comercialmente) necessário para atingir um dado pH de 1 tonelada de glicerol bruto.

Os valores médios obtidos podem ser utilizados para estimar a quantidade real de reagentes necessária no processo de ácido e conseqüentemente estimar o custo operacional.

No entanto os valores foram obtidos à escala laboratorial e podem variar significativamente ao se efetuar o *scale-up* do processo.

Neste caso os valores devem ser utilizados com cuidado e antes de implementação devem ser refinados através de testes à escala piloto ou testes preliminares nas instalações da fabrica.

Para o caso de ácido sulfúrico, observa-se do gráfico 4.7 que para pH baixos, como seria de esperar, é necessário mais ácido.

Tendo em conta as médias obtidas, a quantidade máxima de ácido a utilizar (pH = 1) deve ser em média aproximadamente 55 *kg/ton GB*.

Ainda se pode observar da figura que embora a quantidade de ácido diminua com o aumento de pH, a variação não é linear, observando-se que para pH superiores (maiores que pH 3), o valor de pH varia significativamente com a quantidade de ácido a adicionar.

No entanto, para um pH 3 como para pH 5 deve se usar quantidades muito semelhantes de aproximadamente 43 e 42 *kg/ton GB*, respetivamente.

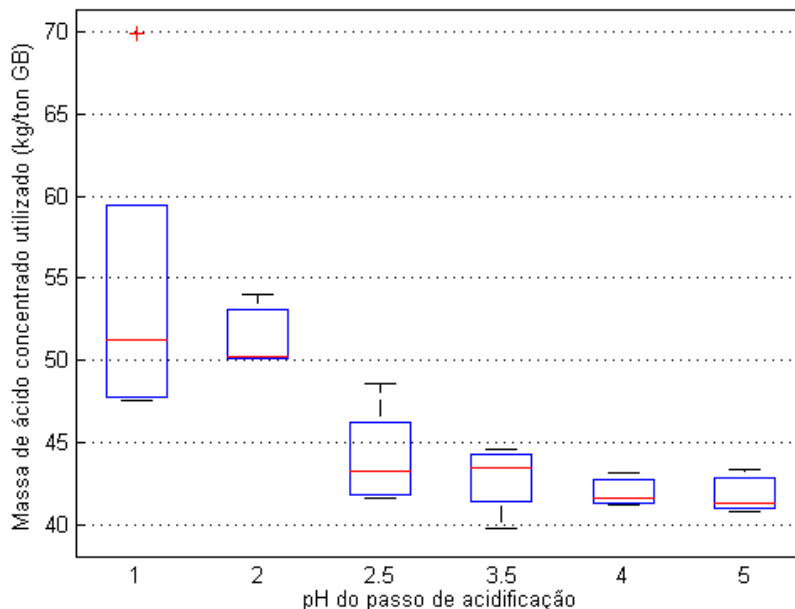


FIGURA 4.7: Quantidade de ácido sulfúrico comercial (96 %) utilizado na acidificação

Daqui conclui-se que para pH inferior a 3, a quantidade de ácido a adicionar é significativamente maior, sendo necessário utilização de quantidades de reagente muito superiores, o que se traduz em custos operacionais demasiado elevados.

Por este motivo não se recomenda operar a pH mais baixos que 3, já que isto implicaria um custo operacional adicional equivalente a compra de mais de 10 kg de ácido por cada tonelada de glicerol bruto tratado.

Também mediante a observação do tamanho das caixas obtidas, pode avaliar-se a distribuição dos resultados obtidos, que por si refletem a sensibilidade da mistura a vários fatores experimentais. Observa-se que existe uma dispersão maior na quantidade de ácido adicionado, para pH baixos, o que na prática significa dificuldades na operação do processo e repetibilidade de resultados. Para evitar estas dificuldades recomenda-se operar a pH superiores a 3, já que para pH superiores, o teor de ácido adicionado para o mesmo pH apresenta distribuições significativamente menos dispersas, permitindo um melhor controlo e repetibilidade do processo.

Para o caso de utilização de ácido fosfórico, ilustrado na figura 4.8, observa-se um comportamento similar ao caso anterior, no entanto, a nível quantitativo existem diferenças importantes para os dois casos estudados.

Pode-se observar da figura que a quantidade de ácido fosfórico concentrado adicionar varia muito fortemente com o pH da mistura. Especialmente para um pH abaixo de 3, observa-se um aumento drástico (quase o dobro) de quantidade de ácido necessário, cerca de 160 *kg/ton GB* o que torna o processo inviável para pH baixos. Este efeito deve-se a grande capacidade tampão de soluções de ácido fosfórico para pH baixos.

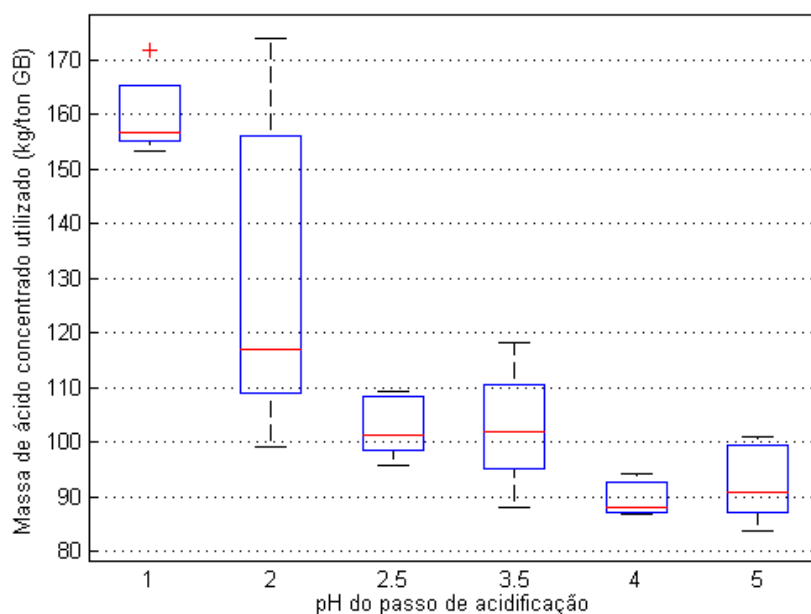


FIGURA 4.8: Quantidade de ácido fosfórico (85 %) utilizado na acidificação

Semelhante ao caso anterior, para pH elevados, a quantidade de ácido a adicionar não altera significativamente o pH sendo necessário entre 103 e 92 *kg/ton GB* para pH entre 3 e 5, respetivamente. Assim no caso de utilizar ácido fosfórico, será necessário adquirir quantidades superiores de ácido resultando em custos operacionais sensivelmente superiores quando comparado com a utilização de ácido sulfúrico.

No entanto, estes custos podem ser compensados, caso o produto obtido apresenta melhores propriedades (pureza superior) que o caso do ácido sulfúrico, permitindo uma comercialização do produto final a um preço mais elevado compensando assim o custo adicional.

Por final observa-se, de forma semelhante ao caso anterior, que para pH baixos a dispersão dos resultados é muito elevada o que pode dificultar a operação normal do processo. Para pH mais altos que 3 os resultados apresentam uma dispersão mais baixa, assim somente se justifica utilizar pH baixos caso a pureza final obtida seja muito superior.

Ainda se observa que, em geral, há uma dispersão maior de resultados para todo o pH no caso de ácido fosfórico.

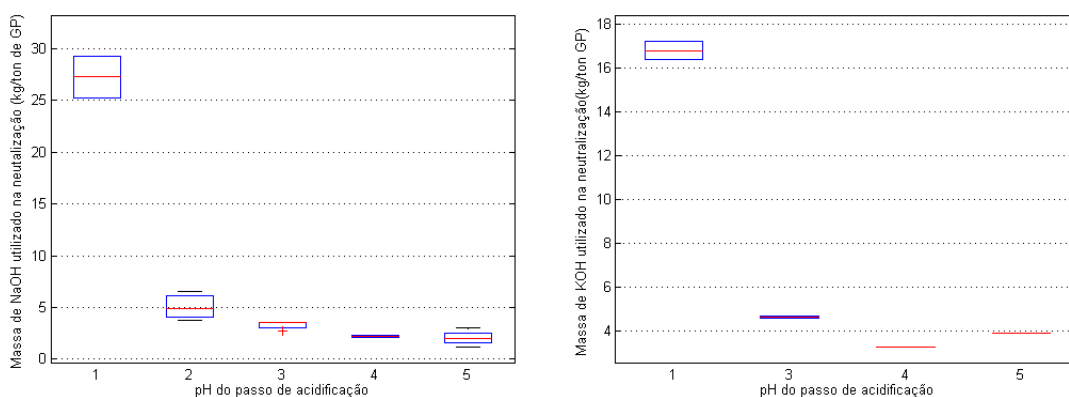
Tendo em conta todos estes fatores podemos, sem recorrer ainda a dados adicionais, concluir que utilizar ácido sulfúrico apresenta um interesse económico mais elevado, já que permite poupar nos custos e obter resultados com baixa variabilidade. No entanto, o ácido fosfórico geralmente permite obter produto com elevada pureza de glicerol e com menor quantidade de humidade.

Utilizando fosfatos, também se pode obter maior quantidade de sais que podem ser incorporados em fertilizantes que permite aumentar o valor económico do glicerol.

### Quantidade de base utilizada

Nesta secção apresenta-se e analisa-se as quantidades e os tipos de base utilizado no passo de neutralização da GP após pré-tratamento por acidificação.

Como se pode observar das figuras 4.9, existe uma variação considerável na quantidade de base adicionada com o pH, o que seria de esperar já que para neutralizar uma solução mais acida é necessário maior quantidade de base.



(A) Quantidade de NaOH para neutralização de GP pre-tratado com ácido sulfúrico. (B) Quantidade de KOH para neutralização da GP pre-tratado com ácido sulfúrico.

FIGURA 4.9: Quantidade de base utilizada para neutralização de fase de glicerol acidificada com ácido sulfúrico e após filtragem de precipitados.

No entanto a tendência não é linear. Para os dois casos estudados, observa-se uma diferença muito grande na neutralização de amostras especialmente para pH baixos. Por exemplo, para neutralizar uma amostra de pH 1 deve-se usar aproximadamente 5

vezes mais hidróxido de sódio de que para uma amostra de pH 2, o que é um crescimento excessivo.

O mesmo comportamento foi observado no caso de utilizar hidróxido de potássio, no entanto neste caso a diferença entre amostras de pH 1 e pH 3 é menos significativa indicado um aumento de aproximadamente 4 vezes. Assim é recomendado utilizar pH superiores a 2 para evitar utilização de quantidades muito mais elevadas de base.

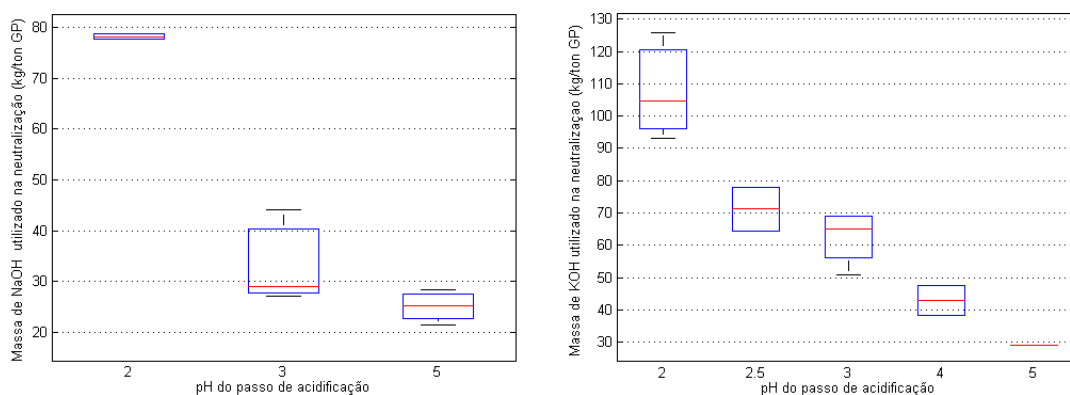
Por outro lado, as amostras acidificadas para pH superiores, necessitam quantidades reduzidas de base e variação da quantidade necessária não é significativa. Como se pode observar das figuras, a quantidade necessária de base varia entre 5.0 e 2.0 kg/ton FG para caso de utilizar hidróxido de sódio e entre 4.6 e 3.4 kg/ton FG para o caso de utilização de hidróxido de potássio.

Embora em média, seja necessário ligeiramente mais KOH para efetuar a neutralização, conclui-se que para pH superiores, o desempenho das duas bases é semelhante, sendo assim recomendado utilizar o NaOH devido ao seu baixo custo e disponibilidade imediata e desempenho satisfatório.

Os resultados para quantidades de base utilizada para amostras acidificadas com ácido fosfórico estão indicado na figura 4.10.

Semelhante ao caso anterior observa-se uma diminuição de quantidade de base necessária com o aumento de pH.

No entanto, foi observado que a variação de massa de base necessária varia significativamente com pH para todo o intervalo de pH e não somente para pH baixos como se observou para o caso de utilizar ácido sulfúrico.



(A) Quantidade de NaOH para neutralização de GP pré-tratado com ácido fosfórico. (B) Quantidade de KOH para neutralização de GP pré-tratado com ácido fosfórico.

FIGURA 4.10: Quantidade de base utilizada para neutralização de fase de glicerol acidificada com ácido fosfórico e após filtragem de precipitados.

No caso de se utilizar NaOH, a quantidade de reagente varia entre 78.3 kg NaOH/ton GP para um pH de 2 e 25.1 kg NaOH/ton GP para um pH 5. No caso de utilização de KOH, a quantidade de base a utilizar é bem maior variando entre 107.8 e 29,2 kg de KOH/ton GP para pH entre 2 e 5, respetivamente.

Como se pode observar é necessário significativamente mais KOH para neutralizar amostras de glicerol acidificado. Isto pode-se explicar pelo fato de KOH ser uma base mais fraca de que NaOH sendo necessário mais reagentes, embora para pH elevado a

diferença entre o desempenho de NaOH e KOH não é significativa (4,1 kg/ton). Como no caso anterior, recomenda-se utilizar NaOH, já que esta é uma solução mais viável

Para além de quantidade de base utilizada é importante analisar a influencia do tipo de ácido utilizado na quantidade de base a utilizar na neutralização. Nesse sentido, ao comparar os mínimos de quantidade de reagente necessária, para cada ácido utilizado no pre-tratamento, observa-se que no caso de utilização de ácido sulfúrico (2.0 kg NaOH/ton GP e 3.4 kg KOH/ton GP) a quantidade de base a utilizar é muito inferior de que no caso de utilização de ácido fosfórico (25.1 kg NaOH/ton GP e 29.2 kg KOH/ton GP) para todos os valores de pH estudados e os dois tipos de base.

Este resultado deve-se, provavelmente, devido ao grande efeito tampão que os iões dissociados de ácido fosfórico originam quando formam ácido e base conjugadas na mesma solução.

Assim tendo pares de iões como  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  que é um par ácido e base conjugadas, a solução será mais resistente a variação de pH já que o reagente adicionado é utilizado para formação das espécies conjugadas alterando o equilíbrio da reação mas sem alterar significativamente o pH da mistura.

Para verificar se existe alguma relação analítica entre o pH e a quantidade de base necessária, vários modelos foram testados para descrição dos dados.

Por tentativa e erro foi concluído que, em todos os casos, o modelo mais adequado para interpolar os dados é uma regressão polinomial cúbica ( $r^2 > 0.957$ ) que é o polinómio mais simples que pode satisfatoriamente representar os dados obtidos.

Outro tipo de regressões apresentaram resultados mais afastados dos pontos obtidos sendo menos adequadas neste contexto.

Tendo em conta os resultados obtidos, conclui-se que somente é útil usar o KOH, nos casos em que se pretende valorizar os sólidos precipitados, como por exemplo nos fertilizantes, especialmente quando é utilizado o ácido fosfórico na acidificação.

Quando o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é utilizado no passo de acidificação e KOH é utilizado na neutralização, os sais obtidos após filtração, apresentam elevado teor de fosfatos e iões de potássio que são muito úteis para o crescimento de plantas na terra.

Assim caso haja possibilidade de valorizar os sais obtidos como fertilizantes, seria importante analisar com maior pormenor a viabilidade de uso de KOH na neutralização e caracterizar os sólidos obtidos neste caso.

Caso não se pretende efetuar a valorização de precipitados obtidos, recomenda-se utilização de NaOH já que este apresenta maior disponibilidade e custo mais reduzidos formando também menor quantidade de resíduo sólidos.

### 4.2.3 Caracterização das fases

Depois da decantação completa ou centrifugação das amostras de GB acidificado, as fases obtidas foram separadas obtendo uma FG com pH ácido. Os sólidos formados podem ser retirados através de filtração da amostra ou por simples decantação sendo que no caso de decantação existe uma quantidade considerável de glicerol que se perde com os sólidos.

Após filtração, a fase rica em glicerol necessita de ser neutralizada até um pH de aproximadamente 7. Posteriormente a neutralização há uma nova filtração para

caso há formação de mais precipitados. Obtém-se uma FG neutra com maior parte das cinzas presentes removidas.

Depois desta etapa foram efetuadas análises para caracterização da FG obtida. As fases foram caracterizadas utilizando técnicas acessíveis facilmente reproduzíveis sem grandes investimentos com intuito de poderem ser aplicadas em ambiente industrial e laboratórios menos sofisticados.

Nomeadamente, a determinação de quantidade de glicerol foi efetuada por método químico [1]. O teor de água presente foi determinado por titração volumétrica a base de reação de Karl-Fischer. Foi também efetuada uma análise de proximidade e análise elementar de modo verificar a consistência dos resultados indicados.

As densidades foram medidas por utilização de picnômetros, e outras propriedades físicas como viscosidade, cor e limpidez foram avaliadas qualitativamente.

As ferramentas indicadas permitem facilmente avaliar a qualidade do produto obtido o que apresenta uma mais-valia muito importante em ambiente industrial.

As características da FG obtidas dependem fortemente do pH e o tipo de ácido utilizado.

No caso de utilização de ácido sulfúrico a FG apresenta uma viscosidade reduzida, uma cor amarela escura e apresenta uma turvação elevada.

No caso de ácido fosfórico, a FG obtida apresenta uma viscosidade e densidade mais elevada, uma cor castanho escuro e um aspeto mais clarificado indicando uma precipitação mais eficiente, devido ao tamanho superior dos cristais formados.

Espera-se que os precipitados neste caso apresentam uma granulometria maior que no caso de utilizar ácido sulfúrico.

A fase orgânica (FO) obtida é um líquido pouco viscoso de uma cor castanho escuro, que conforme indicado na literatura [2], é constituído maioritariamente por ácidos gordos livres (MONG). Não foram observadas diferenças significativas no aspeto de FO com o tipo de ácido ou pH utilizado contrariamente ao FG.

TABELA 4.2: Resultados para densidade das fases separadas, medida pelo método do picnómetro para uma temperatura de 50 °C em  $kg/m^3$

Amostra	pH	Densidade FG	Densidade FO
G	7		1239,7
GB	9.4		1052,4
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3.5	1266,8	886,9
	5	1261,8	888,9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.5	1194,2	884,3
	5	1187,1	885,4

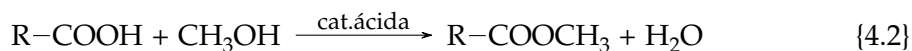
Para determinação da fração mássica das fases formadas foram medidas as densidades dos líquidos obtidos. Foram medidos as densidades de amostras dos ensaios de acidificação de pH de 3.5 e 5 utilizando solução de ácido fosfórico concentrado e ácido sulfúrico 3 M.

Os resultados das densidades obtidas estão resumidas na tabela 4.2.

Pode-se obter um melhor aproveitamento do glicerol bruto pelo reaproveitamento de FO, através de incorporação nos óleos ácidos.

Os óleos ácidos e FO também podem ser utilizados na produção de biocombustível num processo de produção de biodiesel por catálise ácida.

A reação principal no processo de catálise ácida é dada pela reação de esterificação dos Ácidos Gordos Livres 4.2.



Tendo em conta a reação 4.2 e caso as instalações forem adequadas para operar em com misturas ácidas, há possibilidade de um melhor aproveitamento do glicerol bruto, por intermédio de incorporação na matéria prima ácida os AGL obtidos após decantação das camadas.

Embora não tenha sido investigada a esterificação direta dos AGL obtidos, é uma questão interessante. Caso for concluído que é possível utilizar somente FO como reagente no processo de esterificação com catálise ácida, este fator pode ser muito importante, especialmente, para empresas com elevado volume de GB produzido e com possibilidade de tratamento de correntes ácidas, já que permite reutilizar parte considerável do glicerol bruto produzido, viabilizando mais o processo de produção de biocombustível.

#### 4.2.4 Frações volumétricas das fases

Após efetuar os ensaios de acidificação para várias condições propostas, os dados das frações volumétricas obtidas foram compilados num gráfico de barras sobrepostas onde cada barra representa vários ensaios para o mesmo valor de pH, com as camadas formadas representadas por regiões de coloração diferente.

Os dados em bruto de cada ensaio, com mais informação relevante, podem ser consultados nas tabelas de anexos A.6.

Os resultados das alturas de interfaces foram normalizadas para valores entre 0 e 1. O desvio padrão dos dados de todas as medições para cada interface, foi representado nas figuras por intermédio de bigodes centrados na cada uma das interfaces.

O desvio padrão das frações volumétricas podem conter informação importante sobre o desempenho da operação já que um grande desvio padrão pode indicar uma separação mais difícil e menos fiável, uma vez que os resultados variam muito de um ensaio para outro.

#### Ácido fosfórico

Inicialmente, foram testadas soluções de ácido fosfórico diluídas (até 1,5 M, 3 M e 5 M). No entanto, ao efetuar os ensaios não foi observada formação de qualquer precipitado. Este efeito provavelmente deve-se a elevado teor de água introduzida com a solução ácida. Para resolver este problema será necessário reduzir a quantidade de água nas amostras utilizando soluções ácidas concentradas (> 85% (m/m)).

O efeito da água foi confirmado quando ao utilizar ácido fosfórico concentrado, observou-se a formação de uma camada de precipitados. Assim para haver remoção de sólidos por precipitação, deve-se usar ácido fosfórico concentrado.

O desempenho do ácido fosfórico concentrado (85 % m/m) a nível de frações volumétricas obtidas está ilustrado no diagrama 4.11. Como se pode observar parece existir uma tendência não linear entre as frações volúmicas obtidas e o pH da acidificação. Geralmente observa-se uma diminuição da fração volumétrica da FG com o aumento

de pH, para pH 4 observa-se uma tendência ligeiramente diferente, formando-se menor volume de FG do que para pH 5 o que é o contrário do esperado.

Embora não se conheça bem a razão por trás desse decréscimo do volume de FG para pH 4, isto pode ser importante para a escolha do pH ótimo na separação da FG. Por isso, deve-se evitar a acidificação das amostras para um pH próximo de 4, de modo a obter quantidade máxima de FG.

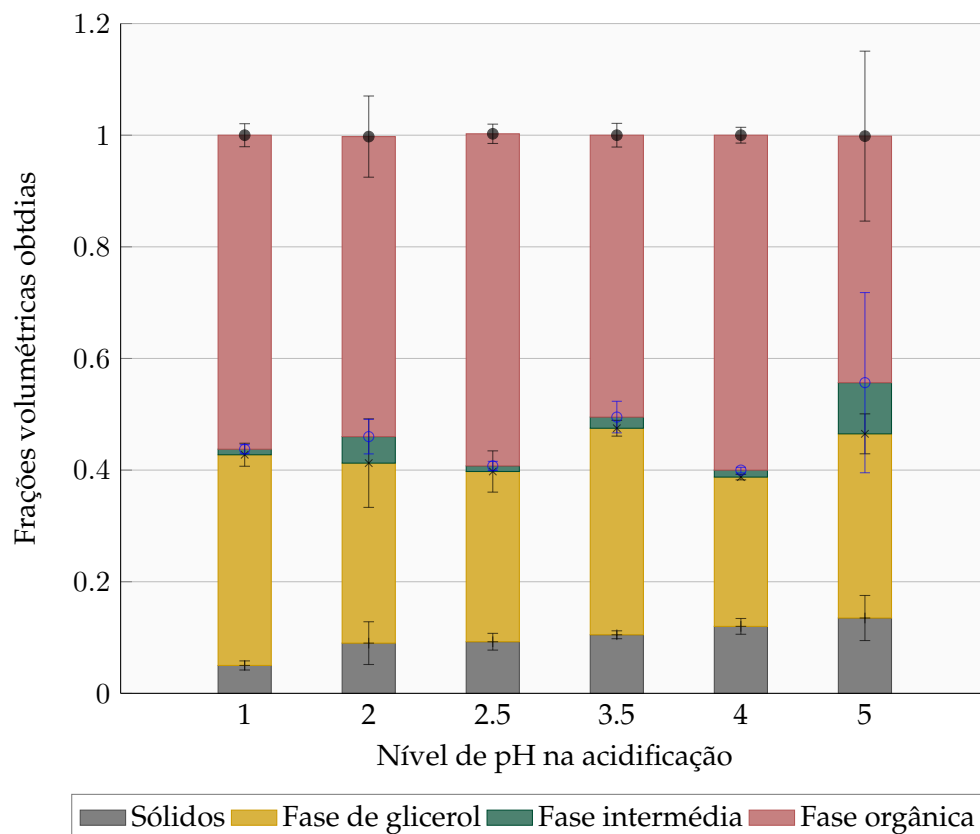


FIGURA 4.11: Gráfico das frações volumétricas de cada camada obtida nos ensaios de acidificação de glicerol bruto utilizando ácido fosfórico concentrado.

O desvio padrão apresenta a variação da alturas das interfaces medidas depois de 15 h de decantação a temperatura ambiente. Assim um desvio padrão elevado significa dificuldades na decantação para cada pH dentro das 15 h.

Da figura 4.11 observa-se, que para o pH 5, a 15 h de decantação geralmente não é suficientes para separar completamente as fases já que nessas condições existe uma variabilidade muito grande das alturas, indicada pela desvio padrão significativamente maior que para os outros pH em estudo.

O tempo excessivo de separação deve-se a viscosidade elevada da FG e efeitos de parede da proveta que juntamente para líquidos viscosos oferece mais resistência a transferência de massa entre as fases, retardando significativamente a decantação.

Para contornar o problema a viscosidade da mistura pode ser manipulada adicionando solvente com baixa solubilidade dos sais (ex. metanol), no entanto este deve ser recuperado posteriormente acrescentando custos de processamento.



Em alternativa a utilização de solventes, pode-se reduzir a viscosidade aumentando a temperatura da mistura.

Foi efetuado um ensaio para investigar influencia da temperatura na velocidade de decantação de uma amostra de GB acidificado até um pH de 5 com ácido fosfórico concentrado.

Na figura 4.12 estão indicados os resultados da decantação em condições de temperatura ambiente (aprox. 25 °C) e a temperatura de 60 °C após 15 h e após 40 h de decantação.

Como se pode observar do gráfico 4.12, somente o ensaio a quente apresentou uma boa separação ao fim de 15 h.

Também foi observada que após 40 h de decantação as duas amostras apresentam separação completa das fases.

Assim, foi concluído que ao utilizar ácido fosfórico concentrado e caso haja dificuldades na decantação é necessário manter a temperatura da mistura a pelo menos 65 °C durante entre 15 h e 40 h para garantir uma separação suficiente nas condições estudadas.

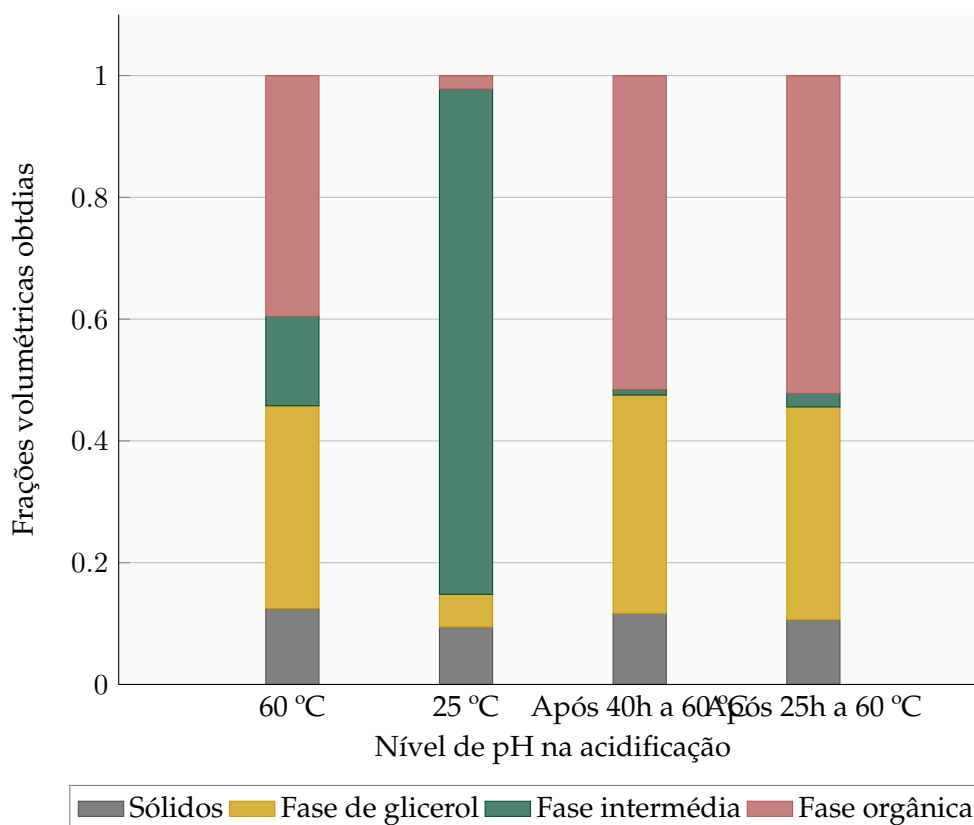


FIGURA 4.12: No gráfico estão apresentados as frações volumétricas de cada camada obtida no ensaio de acidificação de glicerol bruto, neste caso foi utilizado ácido fosfórico concentrado para investigação da influencia da temperatura.

Ao longo de elaboração dos ensaios, foi observado que minimizar os efeitos de parede, alterando a configuração do recipiente. Por exemplo, foi observado que num copo a decantação é muito mais rápida, indicando que os efeitos da parede nas provetas usadas, têm uma influencia muito significativa sobre a eficiência de separação das fases, devido a elevada viscosidade da mistura e diâmetro muito reduzido das provetas.

Para facilitar a separação devem ser usados vasos onde a relação diâmetro/altura é maior evitando grandes áreas de parede lateral, como é no caso das provetas, permitindo uma separação mais rápida das camadas.

Ao efetuar ensaios de centrifugação do GB acidificado foi observado que a separação das camadas é muito mais eficiente e eficaz.

Assim, caso o tempo de decantação seja um fator limitante, pode ser interessante em analisar a possibilidade de aquisição de uma centrífuga industrial de líquidos, para separar as FG e FO sem necessidade de tempos parados, durante a decantação. Esta possibilidade é especialmente importante para processos contínuos com grandes quantidade de GB a tratar.

Embora a centrífuga seja a opção mais simples e fiável de separar as fases, o custo de operação e o investimento de capital associado a compra, instalação e manutenção de uma centrífuga industrial pode ser muito elevado, justificando-se especialmente para o tratamento de caudais elevados de GB.

### Ácido sulfúrico

Semelhante ao caso anterior, nos ensaios de acidificação com solução de  $H_2SO_4$  foram testadas três concentrações de ácido 1 M, 3 M e 5 M.

Verificou-se que para soluções diluídas (1 M) houve formação de somente duas fases, sem ocorrer a precipitação significativa de sólidos, o que indica teor excessivo de água nas soluções.

Por outro lado, para concentração de ácido sulfúrico de 3 M e 5 M há formação de quantidade similar de sólidos, o que indica que, para estas soluções, a humidade não apresenta uma grande influencia sobre a solubilidade dos sólidos formados.

Também foi observado que para soluções mais concentradas (5 M), para maior parte de pH ensaiados, a decantação gravítica das fases durante as 15 h não é eficiente, já que grande parte de FG e FO ainda se encontram misturadas na fase intermédia.

Neste caso para facilitar a separação, como ja foi referido, pode-se aumentar a temperatura da mistura durante a decantação, utilizar um solvente ou usar a centrifugação.

Embora utilização de uma centrífuga possa resolver o problema permitindo utilizar soluções ácidas mais concentradas, a FG obtida nestas condições irá apresentar viscosidade elevada, possivelmente dificultando as operações de filtração. Ainda para mais, a utilização de soluções demasiado concentradas de ácido pode decompor a matéria orgânica presente.

Para concentrações intermédias (3M), na maior parte dos casos a separação, a temperatura ambiente durante 15 h, foi suficiente para promover uma boa decantação, sem necessidade de efetuar alterações no processo.

Assim recomenda-se para este tratamento, utilização de soluções de ácido sulfúrico

com concentração máxima de 3 M, que proporciona um bom equilíbrio entre a quantidade dos precipitados formados e facilidade de separação das fases nas condições normais de operação.

Após determinar a concentração adequada para a solução de ácido sulfúrico a utilizar, foram efetuados ensaios de acidificação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M.

Os resultados médios obtidos nestes ensaios estão apresentados no gráfico 4.13, onde estão ilustrados as frações volumétricas médias e o desvio padrão das medições de todos os ensaios efetuados com ácido sulfúrico.

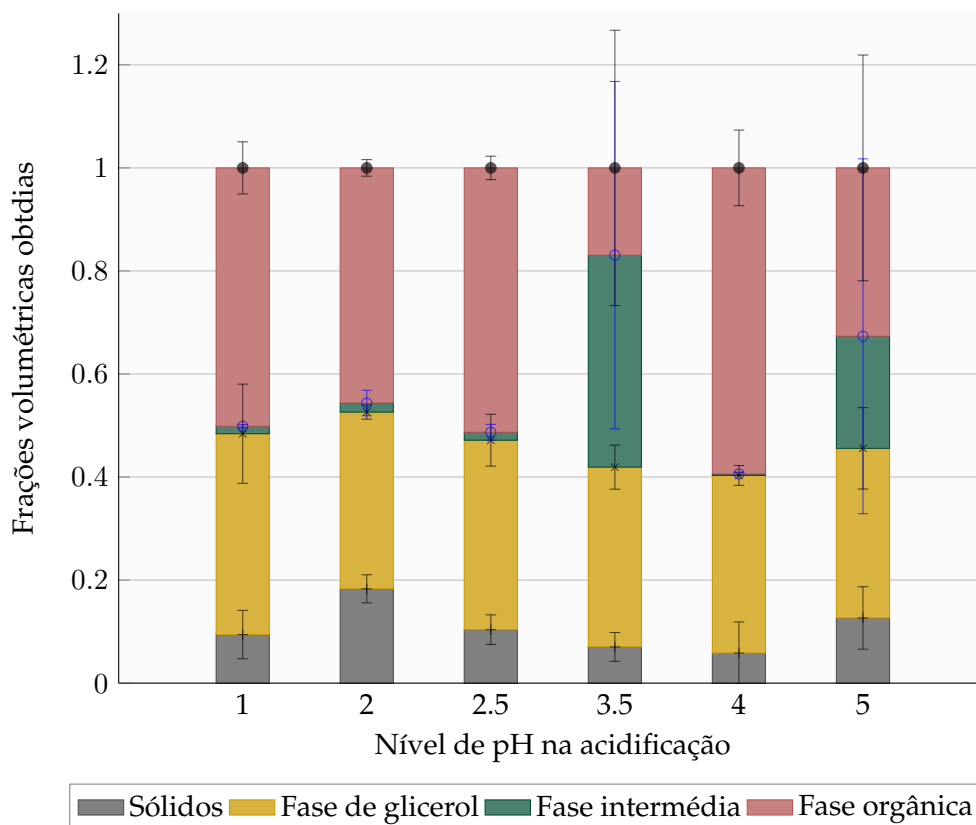


FIGURA 4.13: No gráfico estão apresentados as frações volumétricas médias de cada camada obtida nos ensaios de acidificação GB, neste caso foi utilizado solução 3 M de ácido sulfúrico.

Como se pode observar ao contrário da utilização de ácido fosfórico, a fração volumétrica de FG não parece ser relacionada com o pH. De fato, a fração volumétrica de FG formada varia muito ligeiramente ao longo de vários valores de pH.

Assim a fração volumétrica de FG obtida é menos sensível a variação no pH de que o caso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  indicando uma separação aceitável do glicerol e ácidos gordos para qualquer valor de pH.

Da análise do desvio padrão das medições representados na figura 4.13, pode-se verificar que as maiores dificuldades na decantação foram observadas para pH de 3,5 e 5.

Nestas condições a decantação da FO é mais lenta apresentando uma fase adicional heterogénea no final de 15 h de decantação a temperatura ambiente.

Ao contrário do caso de utilização de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a decantação mais demorada é da FO, que

apresenta ainda aspeto heterogéneo tendo as outras fases praticamente separadas. Ainda foi observado que para pH intermédias de 2.5 - 3 o grau de descoloração do FG é maior de que para outros pH ensaiados indicando possivelmente uma melhor remoção de compostos orgânicos a esse pH.

Para ultrapassar estas dificuldades da separação pode-se experimentar as indicações já referidas para o caso de ácido fosfórico, adicionar solvente como metanol, aumentar a temperatura da mistura ou usar uma centrífuga para separação das fases. Também para pH que apresentam dificuldades na separação podem ser utilizadas soluções ácidas mais diluídas, embora isto pode diminuir a pureza do glicerol obtido.

## 4.2.5 Teor de sólidos

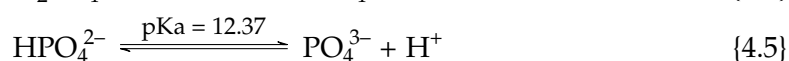
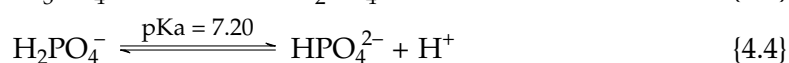
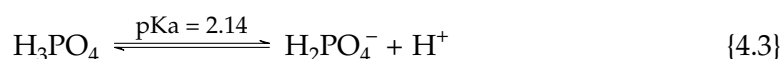
### Influencia com o pH

Devido a falta de dados relativos a composição exata do glicerol bruto, é muito difícil estimar a partida a quantidade de sais a formar. Embora se conheça a quantidade de ácido e base a adicionar, a concentração inicial das espécies é desconhecida. Sendo assim, deve-se desenvolver um modelo para determinar a quantidade de sólidos formados tendo em consideração a concentração das espécies presentes e utilizando dados de equilíbrio de dissociação dos ácidos. Também se deve considerar a constante de equilíbrio da solubilidade  $K_{sp}$  dos sólidos que se podem formar.

Para determinar uma relação entre o pH e a quantidade de sólidos precipitados, consideram-se as reações de dissociação dos ácidos, que determinam a concentração e o tipo de iões presentes.

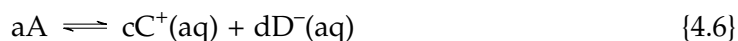
Assim no caso de utilizar  $H_3PO_4$  tem-se os 3 passos de dissociação indicados nas reações 4.3, 4.4, 4.5 sendo que a concentração de cada ião presente é determinada pela extensão de cada uma das reações de dissociação.

Como se sabe o tipo de ião e a sua concentração na dissociação dependem fortemente da temperatura e do pH da solução.



Para caracterizar a extensão de cada das reações indicadas pode se usar uma constante de equilíbrio ácida associada  $K_a$ .

Para uma dissociação genérica 4.6 em equilíbrio químico, pela relação entre as concentrações dos iões formados em fase aquosa (C e D) e da concentração do componente em estado puro (sal ou ácido A) como ilustrado na reação 4.1.



$$K_a = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a} \quad (4.1)$$

Após efetuar algumas manipulações matemáticas obtêm-se a relação 4.2 entre a o pH de uma solução e  $pK_a$  tabelado do ácido a adicionar. Esta relação permite relacionar as espécies dissolvidas presentes com o valor de pH da mistura.

$$pH = pK_a + \log \frac{[D]^d}{[A]^a} \quad (4.2)$$

Assim para determinar numericamente a quantidade dos iões presentes e prever a quantidade de sólidos a formar, utiliza-se o pH de solução, as concentrações conhecidas das espécies (teor de ácido utilizado e massa de sólidos obtidos) e as constantes de equilíbrio das dissociações do ácido e do sal admitindo que o NaOH está em excesso. Ainda admite-se que não existem outros componentes que podem influenciar os equilíbrios descritos.

A variação das frações relativas de cada espécie com o pH é ilustrada na imagem 4.14.

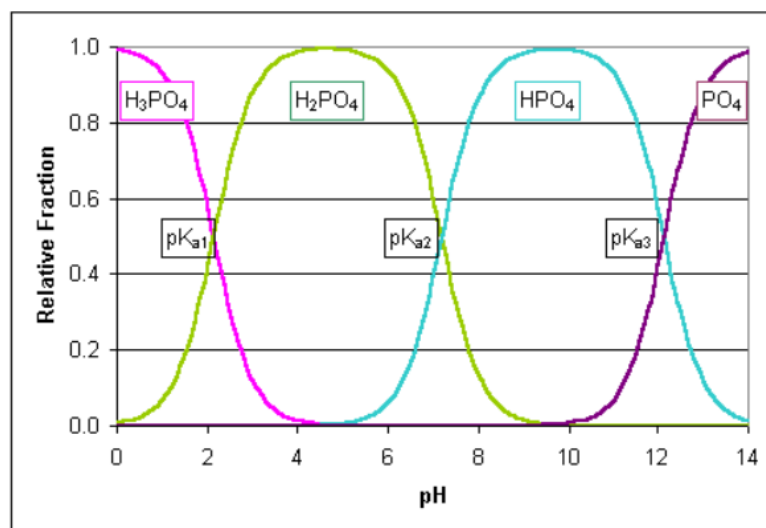


FIGURA 4.14: Fração mássica das espécies originadas na dissociação do  $H_3PO_4$  com variação de pH [5].

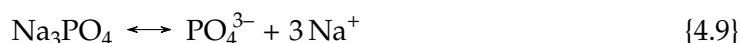
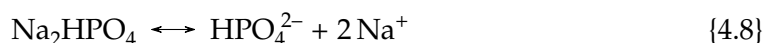
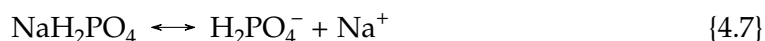
O tipo de sal formado depende fortemente da concentração dos iões presentes. Assim sendo no passo de acidificação ( $pH = 2-5$ ) é esperado que os sólidos formados sejam compostos na maior parte pelo fosfato monossódico  $NaH_2PO_4$ , já que como ilustrado na figura 4.14 para este intervalo de pH, a espécie que se forma mais é o ião  $H_2PO_4^-$ .

No entanto no caso de neutralização até pH de 7.5 observa-se também formação de quantidades significativas de iões  $HPO_4^{2-}$ , sendo neste caso o sólido formado e constituído por uma mistura de fosfato monossódico ( $H_2PO_4^-$ ) e fosfato dissódico ( $HPO_4^{2-}$ ).

Se a solubilidade dos sais formados não for muito diferente, a fração mássica de cada tipo de sal será proporcional a fração de iões formados na dissociação do ácido.

A solubilidade também pode influenciar significativamente a quantidade de sal precipitado. Assim é necessário contabilizar no modelo o efeito da solubilidade do sal obtido.

Pode-se descrever o fenómeno de solubilização do sal através de reações de dissolução dos sais precipitados nos seus iões em meio aquoso, que no equilíbrio, é representada pelas seguintes reações 4.7, 4.8 e 4.9.



$$K_{sp} = [C]^c \times [D]^d \quad (4.3)$$

Semelhante ao caso de dissociação de ácido 4.6, cada uma das reações 4.7, 4.8, 4.9 têm uma constante de solubilidade associada  $K_{sp}$ .

O  $K_{sp}$  é dado pela expressão 4.3 e este valor pode ser utilizado para caracterizar o equilíbrio entre as fases sólidas formados e os iões dissociados obtidos, permitindo calcular as concentrações de iões dissolvidos tendo os valores tabelados de  $K_{sp}$  nas condições adequadas.

Tendo valores reais de  $K_a$ ,  $K_{sp}$ , pH, temperatura e quantidade de ácido adicionado é possível calcular aproximadamente as concentrações dos iões dissolvidos presentes como também determinar a quantidade teórica de sal que se pode precipitar.

Para casos quando as constantes  $K_a$ ,  $K_{sp}$  são desconhecidas, pode-se efetuar ensaios controlados e utilizar o modelo variando os valores de  $K_a$ ,  $K_{sp}$  até obter massa teórica de precipitados coerentes com a massa de precipitados obtidos nos ensaios laboratoriais rigorosos.

Assim se obtêm uma aproximação das constantes de equilíbrio  $K_a$ ,  $K_{sp}$  que podem se aplicar para outros casos semelhantes sem necessidade de medir diretamente as constantes e sem recorrer a técnicas de análises muito dispendiosas e complicadas.

No entanto aplicação deste modelo implica várias suposições importantes, que num caso real não se verificam sempre, e por isso este tipo de análises devem ser utilizados com cuidado. As suposições utilizadas limitam a aplicabilidade do modelo fora do sistema específico para qual foi desenvolvido já que as constantes variam significativamente com a temperatura e o solvente a utilizar.

Ainda deve ser contabilizado o efeito dos solventes presentes medindo o valor verdadeiro de ( $K_{sp}$ ) para mistura em estudo, já que a solubilidade não é igual para água e para glicerol ou metanol, que estão presentes nas amostras.

Para o caso de utilizar ácido sulfúrico no passo de acidificação, efetua-se um desenvolvimento semelhante ao caso anterior, com a diferença na dissolução do ácido ilustrado pelas reações 4.10, 4.11.

Observa-se neste caso 2 passos na dissociação completa de ácido. Cada passo tem um

valor de  $pK_a$  como indicado no sistema reacional seguinte.

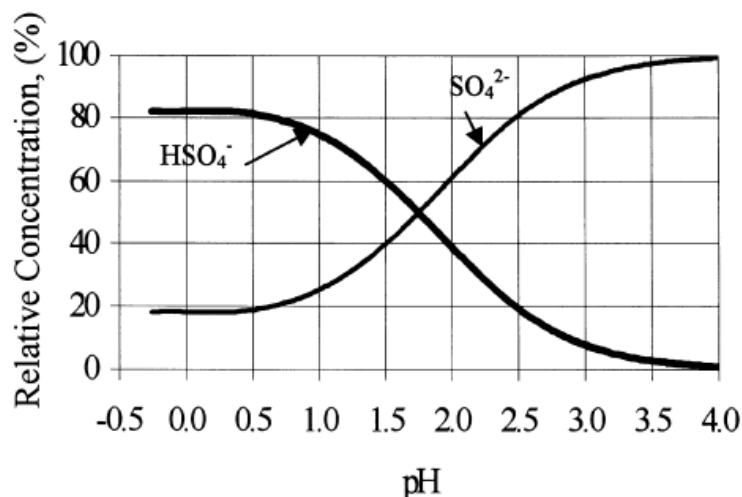
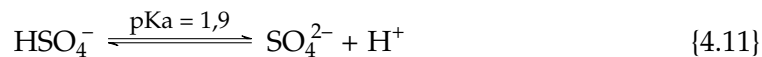
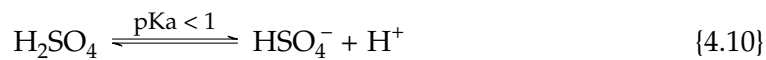


FIGURA 4.15: Fração mássica das espécies originadas na dissociação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com variação de pH. [3]

Observando os valores de  $pK_a$  pode se concluir que para o intervalo do pH usado nos ensaios o ião presente em maior concentração é  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esta conclusão pode ser reforçada ao analisar o gráfico das concentrações relativas das espécies 4.15 formadas na dissociação do ácido obtida por estudos computacionais indicando na literatura [3].

#### 4.2.6 Quantidade de sólidos

Após operação de acidificação e neutralização, o glicerol possui quantidades significativas de iões inorgânicos como os fosfatos e sulfatos, como também iões metálicos de sódio e potássio.

Para concentrações suficientes destas espécies, caso as condições sejam adequadas, pode haver formação de sais inorgânicos que se precipitam sobre a forma de sólidos insolúveis

Foi encontrado nos ensaios laboratoriais que a quantidade dos sais a precipitar, depende fortemente do pH da mistura e teor de humidade presente. A quantidade de precipitados pode ser avaliada qualitativamente pela fração volumétrica da fase sólida obtida, representada nas figuras 4.11 e 4.13 como camada do fundo.

Da figura 4.11 observa-se que no caso de utilizar ácido fosfórico a quantidade de sólidos formados variam linearmente com o pH, isto é a fração volumétrica dos sais

aumenta com pH na acidificação.

Uma possível razão para esta relação pode ser a diminuição da quantidade de água na amostra. A quantidade de água aumenta com a quantidade de solução ácida adicionada e consequentemente com diminuição do pH da mistura, também a pH mais baixos há formação de mais água pela reação de neutralização.

Assim é de esperar que para soluções mais ácidas o teor de água seja mais elevado, permitindo extrair menor quantidade de sais.

Ao contrario do caso anterior, ao utilizar ácido sulfúrico a quantidade de sólidos não varia linearmente com o pH da acidificação. Neste caso, observa-se da figura 4.13 dois máximos de quantidade precipitada de sólidos para pH 2 e pH 5.

O volume mínimo de sólidos foi obtida para um pH igual a 4. Isto indica uma forte relação da solubilidade dos sais com o pH, tendo em conta também a água adicionada com a solução ácida.

Conclui-se que a solubilidade do precipitado formado é máxima para um pH de 4, sendo necessário evitar estas condições operacionais.

Recomenda-se efetuar a acidificação para pH de 2 ou 5 valores para os quais se pode retirar maior quantidade de sal da solução.

Para o valor pH de 5 foram efetuados estudos mais detalhados e também foram medidas com maior rigor a massas de sólidos que foram obtidos para os dois ácidos. A massa do precipitado obtido está indicado na tabela 4.3.

TABELA 4.3: Média da pesagem dos sólidos após filtração, lavagem e secagem do bolo

Massa de sólidos	Acidificação	Neutralização
		10.32 %
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> pH=5	7.46 %	3.45 %
	8.97 %	2.56 %
	7.79 %	3.76 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=5	9.40 %	0.71 %
	8.27 %	0.0 %
	6.53 %	0.0 %
	8.55 %	0.0 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=3.5	6.49 %	0.0 %
	8.08 %	0.0 %

Na figura 4.16 mostram-se a fração mássica dos sólidos precipitados formados depois do passo de acidificação e neutralização sendo estes lavados com etanol para remover o glicerol residual e secos na estufa.

Como se pode observar da imagem os fosfatos apresentam um aspeto de pó branco enquanto que os sulfatos apresentam um pó mais fino de cor de castanho escuro na acidificação e um castanho mais claro após a neutralização.

Observou-se ainda que existe uma pequena perda de sólidos arrastados pelo etanol usado para a lavagem através do papel de filtro. Este problema pode ser facilmente resolvido por utilização de um filtro mais adequado.

O etanol e o propanol são os melhores solventes a usar na lavagem já que apresentam solubilidades muito baixas para os sais minerais formados. O metanol também se pode utilizar mas devido a sua elevada volatilidade e toxicidade, não foi utilizado.



Embora os sais de sulfato em estado puro apresentem uma cor branca, a cor castanha escura dos sólidos obtidos do glicerol pode ser explicado pela presença de impurezas coradas presentes nos óleos que ficam retidos nas partículas do sólido no entanto o mesmo efeito não foi observado com os fosfatos.

Possivelmente a cor dos sulfatos pode se dever por formação na presença de ácido sulfúrico de quantidades reduzidas de sulfito de sódio, um sal que em estado puro possui uma cor castanha escura.



FIGURA 4.16: Aspeto dos sólidos precipitados filtrados e secos para os dois ácidos,  $H_3PO_4$  amostras do topo,  $H_2SO_4$  amostras do fundo, de lado direito estão os sais removidos após acidificação e de lado esquerdo sais removidos após a neutralização.

Após efetuar os ensaios, observa-se que existe precipitação significativa de sólidos nas condições estudadas.

Analisando o tabela observa-se que para pH de acidificação elevado (pH: 5) a fração de sólidos filtrados está entre 7-10 %

Embora a quantidade de sólidos precipitados em média seja semelhante para os dois ácidos usados, observa-se que o ácido fosfórico apresenta uma variabilidade maior a nível de sólidos separados, permitindo precipitar um fração mássica de até 10.5 %.

A quantidade máxima de sólidos precipitados para o ácido sulfúrico é 9.5 %. Assim conclui-se que no passo de acidificação o ácido fosfórico permite precipitar mais sólidos.

A filtração dos sólidos no passo de neutralização foi efetuado após remoção da água das amostra por secagem a 110 °C.

Observa-se da tabela 4.3 que nestas condições forma-se a volta de 3 % de sólidos para

o ácido fosfórico.

Para o ácido sulfúrico também foi observada formação de sólidos após neutralização e secagem. No entanto a filtração neste caso é muito difícil. Mesmo aplicando vácuo e substituindo o filtro com frequência, a filtração é demasiado demorada. O filtro fica entupido muito rapidamente não permitindo operação viável. Assim não foi possível separar quantidades significativas de sólidos por filtração simples com indicado pelas quantidades apresentadas na tabela.

Esta dificuldade deve-se a elevada viscosidade da mistura e as características dos sólidos obtidos que apresentam um aspeto sujo e filamentosos.

Para ultrapassar esta dificuldade pode-se evitar retirar a água antes da filtração e só posteriormente à filtração efetuar a secagem da amostra.

Outra opção que permite facilitar a filtração consiste em adicionar um solvente. Assim é recomendado efetuar a secagem das amostras após neutralização para retirar a água formada maximizando a precipitação dos sólidos.

A seguir, antes de efetuar a filtração, adiciona-se o solvente a usar na etapa de Extração L-L, neste caso o metanol.

Somente após misturar o solvente se efetua a filtração dos sólidos. Assim é possível facilitar a filtração tendo uma mistura muito menos viscosa sem desperdiçar solvente. Posteriormente, a nova mistura (GP + solvente) é destilada para recuperar o solvente obtendo-se o glicerol enriquecido de elevada pureza e o metanol recuperado.

Deste modo os sólidos precipitados na neutralização e na extração LL podem ser retirados num único passo operacional.

#### 4.2.7 Pureza de glicerol

Um dos fatores mais importantes para análise do desempenho das operações de separação é a pureza do glicerol obtido em cada fase.

Foram avaliadas várias metodologias para determinação analítica de glicerol em amostras líquidas. Os métodos mais indicados são a cromatografia líquida ou gasosa.

No entanto, devido aos custos elevados para empresas de efetuarem este tipo de análises, no presente trabalho irá ser utilizado um método químico para caracterizar as amostras relativamente ao seu teor de glicerol. O resumo de todas as medições estão apresentados nos anexos A.9

Este método é mais demorado, mais laborioso, menos exato e menos preciso que cromatografia devido a natureza das reações e ensaios envolvidos.

No entanto, a vantagem deste método é não necessitar de equipamentos e acessórios muito dispendiosos, envolvendo somente reagentes químicos disponíveis comercialmente.

Foi concluído que os resultados depois de uma calibração são boas estimativas para o teor real de glicerol presente nas amostras, como se pode verificar também dos testes de validação efetuados em paralelo.

#### Pre-tratamento com ácido sulfúrico

Neste caso foram analisadas amostras de glicerol pre-tratado, considera-se como glicerol pre-tratado a FG obtida na acidificação mas após os passos de neutralização e filtração dos sólidos.

TABELA 4.4: Fração mássica média de glicerol presente nas amostras de fase de glicerol após acidificação com ácido sulfúrico com e sem a fração mássica de água presente.

pH	$H_2SO_4$	Retirando a humidade
1	73.24 %	93,89 %
2	68.97 %	91,70 %
2.5	72,58 %	93,32 %
3.5	70.07 %	90,98 %
4	74.49 %	93,59 %
5	70,76 %	90,06 %

Analisando os dados tabela dos resultados 4.4, observa-se uma variação de teor de glicerol máxima de 5 % para todo o intervalo de pH, não foi possível observar uma relação clara do teor de glicerol com pH da acidificação.

Foi atingida uma pureza máxima de 74 % para pH de acidificação igual a 4. Depois de a água ser subtraída, o teor de glicerol apresenta valores entre 90 % e 94 % em percentagem mássica.

Estes dados não permitem esclarecer se existe alguma relação entre o pH da acidificação e a pureza do glicerol. No entanto, sendo a variação da pureza insignificativo (<4 %) para toda a gama de pH, pode se afirmar que a separação por acidificação seguida por neutralização e evaporação é eficaz e permite uma pureza de mais de 90 %, o que apresenta uma pureza superior ao objetivo definido inicialmente de 85 %.

#### Pre-tratamento com ácido fosfórico

Para o segundo ácido em estudo, conforme os dados indicados na tabela 4.5 observou-se uma variação maior no teor de glicerol medido, este variando entre 62 e 76 % antes da secagem. Parte desta variabilidade é explicada pelo teor da água, que é mais sensível ao pH da acidificação de que no caso anterior.

TABELA 4.5: Fração mássica de glicerol em amostras de glicerol pré-tratado com ácido fosfórico considerando e sem considerar o teor de água medido nas amostras.

pH	$H_3PO_4$	Retirando a humidade
2	70.48 %	90.93 %
3.5	61.91 %	86.29 %
5	75.91 %	86.29 %

Assim após efetuar a subtração da água livre presente, obtêm uma pureza de 90 % para pH de 2 e aproximadamente 86 % para outros valores de pH. Embora a variação do teor de glicerol, neste caso não é muito significativa, em média observa-se que amostras com ácido sulfúrico apresenta purezas superiores de glicerol, embora diferença máxima entre os dois ácidos não seja muito significativa (<8 %). Nestas condições a escolha do ácido a usar depende fortemente da análise económica, já que a nível de desempenho em termos de purezas de glicerol obtido, ambos os ácidos permitem ultrapassar o objetivo inicial de 85 % de pureza de glicerol.

## 4.3 Extração Líquido-Líquido

### 4.3.1 Escolha do melhor solvente

Inicialmente foi efetuado uma avaliação rápida (*screening*) de vários solventes orgânicos mais utilizados na indústria. Os solventes apolares DME e Hexano apresentaram baixa capacidade de remoção de sólidos já que não foi observada formação de precipitados nestes casos.

Ao utilizar solventes polares espera-se que a remoção de sólidos aumente com aumento da cadeia de carbono dos solventes polares, já que a solubilidade dos sais inorgânicos diminui com o aumento da cadeia de carbono dos solventes.

Na tabela 4.6, os álcoois de cadeia mais longa (propanol), apresentaram quantidades de precipitado ligeiramente superiores, especialmente para elevadas concentrações de solvente. Observa-se geralmente uma melhor remoção de sólidos com propanol que permite retirar até 4 % em massa de sais comparado com os 3.4 % para o metanol. No entanto a diferença entre a quantidade de sal removido não é muito significativa (<1 %).

TABELA 4.6: Propriedades e resultados do desempenho de solventes polares testados em ELL para 2 razões volúmicas.

	Peso molecular g/mol	Temp. de ebulição °C	Temp. na destilação °C	Solvente / Amostra V/V	Fração mássica de precipitados	Fração mássica do solvente recuperado
Metanol	32,04	65	75	0.5	1,7 %	76.2 %
				2	3,4 %	83.7 %
Propanol	60,1	82	87	0.5	1,5 %	70.9 %
				2	4,0 %	75.4 %

A seguir a efetuar ensaios de recuperação de solventes por evaporação, observam-se algumas dificuldades na recuperação do solvente.

Da tabela 4.6, observa-se recuperações bastante inferiores aos desejados 100 % para os dois solventes. Este fato pode ser explicado pelas perdas no equipamento laboratorial, separação incompleta e erros associados às medições efetuadas.

Um das desvantagens importantes da extração líquido-líquido é que a evaporação do solvente em condições de pressão atmosférica é um processo bastante demorado, mais de 5 h, o que é apresenta uma dificuldade operacional importante.

Assim recorreu-se a destilação a vácuo que permite uma separação muito mais rápida, entre 45 - 60 minutos, com um vácuo de aproximadamente 0.5 bar.

Como indicado pelas propriedades presentes na tabela 4.6 para recuperação de álcoois de cadeia maior é necessário maior quantidade de energia, já que a temperatura de ebulição dos compostos aumenta com o comprimento das moléculas.

Para além de maiores gastos energéticos, ao utilizar temperaturas maiores, pode-se retirar também quantidades significativas de água das amostras, contaminando o solvente e dificultando a sua posterior reutilização.

No caso de etanol e propanol também existe formação de misturas azeotrópicas com água, dificultando muito o processo de secagem dos solventes para sua reutilização.

Da tabela 4.6 observa-se que para elevadas quantidades de solvente utilizado a recuperação é geralmente superior. No entanto para o propanol observou-se uma recuperação de 6-8 % mais baixa de que para o metanol.

Tendo em conta os resultados descritos, decidiu-se não utilizar solventes apolares, devido a sua baixa capacidade de remoção de sólidos, já que não foi observada precipitação significativa nestes casos.

Ainda decidiu-se evitar a utilização do etanol e propanol, devido a formação de misturas azeotrópicas com água.

Deste modo conclui-se que o metanol é o solvente mais simples de utilizar, já que este permite separar quantidades significativas de sólidos e permite uma recuperação simples e eficaz do solvente, sem necessidade de temperaturas elevadas e secagens difíceis.

Tendo em conta o compromisso entre custos e o performance, o metanol apresenta propriedades mais apelativas que outros solventes.

Por estas razões os ensaios restantes de extração LL foram elaboradas somente com metanol, onde foram investigadas várias frações volumétricas de solvente e vários tipos de evaporação.

### 4.3.2 Resultados para o metanol

Ao efetuar os ensaios de ELL, para além de quantificar a pureza de glicerol nas amostras líquidas, foi medida a massa de precipitados obtidos para cada ensaio. Assim na tabela seguinte apresenta-se a fração mássica de sólidos removidos na filtração após ELL.

TABELA 4.7: Resultados para os sólidos removidos e fração de recuperação do metanol para o glicerol pre-tratado com os dois ácidos.

Solvente / Amostra V/V	Fração mássica de precipitados		Fracção do solvente recuperado	
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.7	4,4 %	1,4 %	85,45 %	95,50 %
2	5,0 %	1,6 %	90,38 %	93,09 %
3	5,8 %	1,8 %	95,31 %	95,38 %

O glicerol enriquecido é obtido depois da extração com solvente do glicerol pre-tratado e após a recuperação do solvente. Os dados relativos a pureza do glicerol enriquecido proveniente da acidificação com os dois ácidos estão indicados na tabela 4.8.

TABELA 4.8: Fração mássica de glicerol em amostras de glicerol enriquecido com metanol para os dois ácidos utilizados.

Amostras de fase de glicerol enriquecido.		
Fração volumétrica de solvente	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.5	92.21 %	93.91 %
2.0	89.42 %	93.64 %
3.0	92.02 %	89.60 %

Da análise de tabela, conclui-se que para o ácido fosfórico existe um aumento significativo de pureza de glicerol após ELL, tendo em conta os valores apresentados na tabela 4.5, observa-se que o teor de glicerol é aumentado de 86 % até um máximo de 92 %.

Este resultado indica remoção de quantidades significativas de sais que são precipitados. Ainda observou-se que não existe uma relação clara entre a fração volumétrica do solvente e pureza do glicerol obtido após evaporação.

Este fato pode ser explicado por dois mecanismos, nomeadamente, a contaminação do glicerol com solvente que não é completamente removido na evaporação e a baixa precisão do método de análise química utilizado.

Nesta situação a variação dos resultados dados pela análise química podem ser superiores a variação da pureza real, o que neste caso será inferior a 3 % para todas as frações volumétricas ensaiadas. Por outras palavras a precisão do método utilizado pode ser inferior a variabilidade das amostras.

No entanto como a variação da pureza medida não é muito significativa o valor real de pureza não será muito distante do valor obtido.

De modo a averiguar sobre a real pureza deve-se efetuar análises de pureza de glicerol com elevada exatidão (HPLC), capaz de identificar com confiança variações na concentração de glicerol inferior a 1 %.

Na segunda coluna, relativa a utilização do ácido sulfúrico, observa-se que após ELL, a fração mássica de glicerol não varia significativamente, tendo um aumento de 90 % até um máximo de 94 %.

Para os dois casos, para escolher as melhores condições de operação, deve-se considerar maximizar da quantidade de precipitado obtido e fração de recuperação do solvente em vez do critério de maximizar a pureza de glicerol, já que os resultados obtidos pelo método químico não suficientemente sensíveis para permitir objetivamente comparar pureza de glicerol de vários ensaios.

## 4.4 Teor de água presente

O teor de água livre foi medido pelo método de titração através da reação de Karl-Fischer com um reagente standardizado (Sigma-Aldrich tritante Composite 5).

Sabe-se que parte da água presente nas amostras é introduzida como o solvente da solução ácida.

Também há formação de água na reação de neutralização de base (acidificação) e depois na neutralização do ácido (neutralização), que contribui para a fração total da água nas amostras.

A água forma-se na reação entre uma base e um ácido como indicado na reação 4.12. Neste caso o BOH representa uma base forte e HX um ácido forte.



Sendo assim a quantidade de água formada depende fortemente do grau de dissociação do ácido utilizado.

Como o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  possui três prótons que pode doar especialmente para pH baixos ( $pK_a = 1.4$ ),

é esperado que a quantidade de água formada com ácido fosfórico seja superior a água formada com ácido sulfúrico, que somente pode doar dois prótons.

Para determinar a precisão do aparelho utilizado, inicialmente foi efetuada uma calibração com várias soluções de glicerol puro com quantidade conhecida de água. Como se pode observar nos anexos A.4 a variabilidade da média dos resultados do aparelho KF foi dentro de 1% para cada solução padrão. Assim pode-se afirmar, com grande confiança, que dentro de intervalo de composição analisado, os teores de água medidos são muito precisos e refletem a realidade com elevada exatidão, embora seja preciso pelo menos 3 medições coerentes para tirar um bom valor.

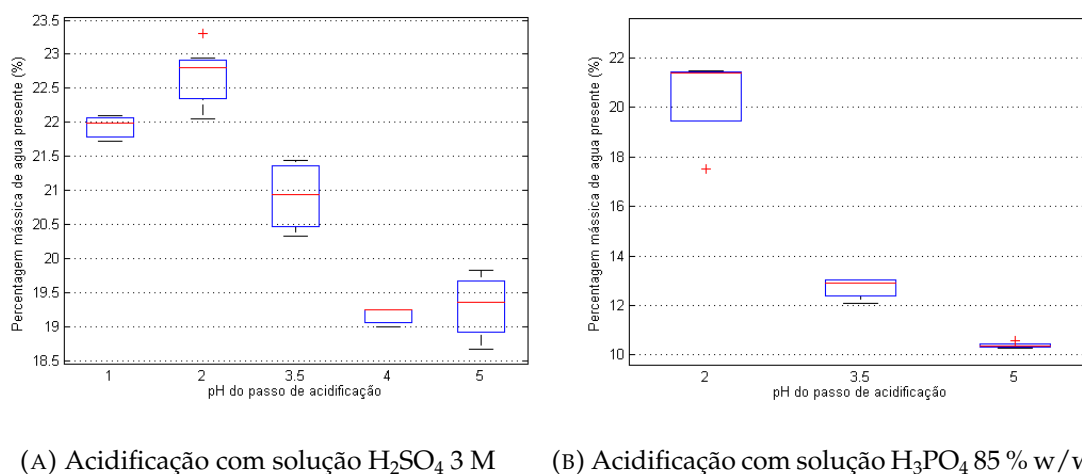
As amostras de glicerol foram analisadas em vários pontos de processo para determinar a evolução do teor de água. Em primeiro lugar foram analisados as amostras glicerol bruto que foi utilizado. Foi determinado que o teor de água no glicerol bruto, recolhido da fábrica, é reduzido tendo por volta de 1.3 % de humidade. Os resultados do teor de água nas várias amostras estão sumariadas no apêndice A.8.

#### 4.4.1 Glicerol pre-tratado

Posteriormente foram analisadas amostras de fase de glicerol após o passo de acidificação e de neutralização com os dois ácidos utilizados. O resultados obtidos estão sumariados no gráfico 4.17.

Como se pode observar dos gráficos referidos, para o caso de utilização de ácido sulfúrico, o teor de água é geralmente superior para pH baixos, devido a maior quantidade de solução ácida utilizada.

FIGURA 4.17: Variação da percentagem de água presente em amostras de fase de glicerol pre-tratado, com a variação do pH do passo de acidificação para os dois ácidos utilizados.



(A) Acidificação com solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 M

(B) Acidificação com solução H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % w/w

Assim da figura 4.17a observa-se que, para o ácido sulfúrico, o teor de água é superior para todos os valores de pH. No entanto o teor de água não é muito sensível ao pH da mistura. Uma vez que a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é mais diluída 3 M, há mais água a entrar na mistura com a solução ácida, consequentemente água formada na reação apresenta pouca influencia no teor total da humidade presente.

Neste caso, a maior parte de água é introduzida como solvente da solução ácida. Para

evitar introdução de água, deve se adaptar o processo, de modo a utilizar soluções ácidas mais concentradas.

Para o caso de ácido fosfórico concentrado 4.17b, observa-se que para pH baixos o teor de água para os dois ácidos seja similar (pH = 2).

No entanto, devido ao maior grau de dissociação, o teor de água é mais sensível a variação do pH da acidificação. Observa-se uma redução significativa de teor de água com aumento de pH, o que não se verifica no caso da utilização de ácido sulfúrico.

Isto pode ser explicado pelo fato de  $H_3PO_4$  para pH baixos produzir 3 moles de  $H_2O$ , comparado com os 2 moles para  $H_2SO_4$ . Assim para pH baixos a quantidade de água formada na reação é superior para ácido fosfórico, compensando quantidade reduzida de água introduzida com a solução ácida.

Este fato indica que maior parte de água presente, é originada pela reação de neutralização sendo a água introduzida com a solução ácida menos relevante, o que seria de esperar já que a solução de  $H_3PO_4$  é mais concentrada de que solução de  $H_2SO_4$  3 M que foi utilizada.

Assim, ao utilizar  $H_3PO_4$ , não se recomenda acidificar até pH baixo, para limitar a água formada nas reações de neutralização.

#### 4.4.2 Glicerol enriquecido e solvente recuperado

Posteriormente foram analisados amostras de glicerol enriquecido, após operação de extração com solvente. É esperado que parte da água fique retida no solvente após recuperação deste, especialmente quando há formação de misturas azeotrópicas e quando a temperatura usada na destilação é muito próxima da temperatura de ebulição de  $H_2O$  com no caso de etanol e propanol. O metanol não forma misturas azeotrópicas com água e apresenta ponto de ebulição significativamente menor.

Com auxílio de KF, foram analisadas as amostras de glicerol enriquecido, após extração e recuperação do solvente. Os solventes recuperados também foram analisados para determinar a distribuição da água entre o glicerol e o solvente recuperado.

Na figura 4.18 estão ilustrados os resultados das medições de teor de água em glicerol enriquecido e em solvente recuperado. A extração foi efetuada com amostras acidificadas com ácido sulfúrico.

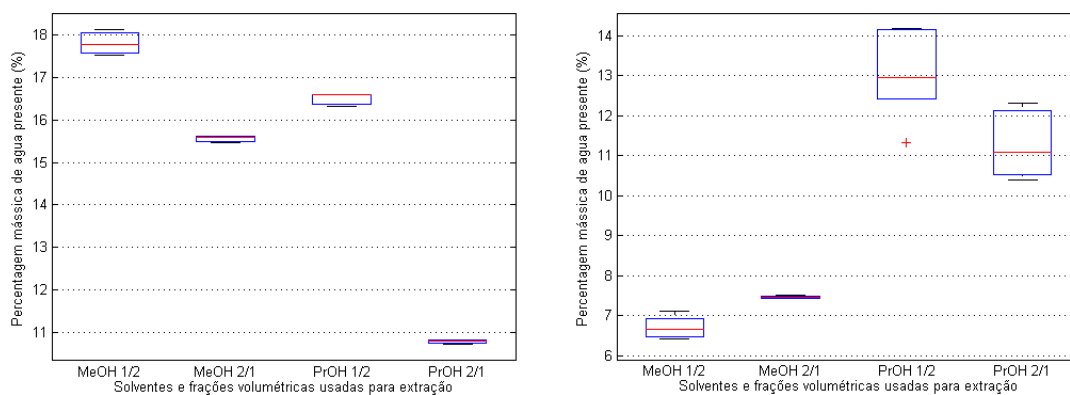
Como se pode observar o teor de água no solvente é complementar ao teor de água presente no glicerol enriquecido, sendo consistente com o que seria de esperar de um sistema fechado. Parte de água fica retida no glicerol e outra parte fica retida no solvente.

Observa-se ainda que os dois solventes tem comportamento contrário na capacidade de reter água. Como ilustrado na figura 4.18b, para o metanol o fração de água presente no solvente recuperado aumenta com aumento da quantidade de solvente utilizado, enquanto que para o propanol, o teor de água diminui com aumento de propanol usado na extração.

Esta informação é curiosa e deve-se a uma combinação de fatores como, solubilidade de água no solvente e temperatura e tempo de operação de destilação para recuperação do solvente usado.



FIGURA 4.18: Variação da percentagem de água presente em amostras de glicerol enriquecido e solvente recuperado, com a variação do solvente e das frações volumétricas usadas.



(A) Teor de água em glicerol após passo de extração líquido-líquido (B) Teor de água em solvente recuperado após destilação da mistura

## 4.5 Análises de validação

### 4.5.1 Análise elementar

Para obter informação adicional sobre a composição e sobre propriedades físicas, foi efetuada análise elementar das amostras líquidas obtidas. Os resultados determinados estão indicados no quadro seguinte:

TABELA 4.9: Resultado de análise elementar em percentagem mássica de elementos

Amostras	C	H	O
G	39,003	9,125	51,740
GP - I	37,143	8,468	54,226
GP - II	35,541	9,141	55,105
OP - I	72,675	11,150	15,996
OP - II	73,082	11,461	15,309
EG - I	36.566	9.394	53.848

Com base nestes resultados, pode-se tirar conclusões não só sobre a capacidade calorífica de amostras, mas também pode-se estimar uma composição aproximada em termos de alguns componentes representativos presentes.

Neste caso, foi efetuada uma tentativa de calcular a composição aproximada das amostras tendo como base 6 pseudo-componentes semelhante ao indicado na referência [4].

Assim, as amostras consideram-se como misturas de somente os pseudocomponentes escolhidos, resíduos de biocombustível (FAME), ácidos gordos (FFA), monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerol.

Cada destas famílias de componentes serão representados por um dos seguintes componentes representativos oleato de metilo ( $C_{19}H_{36}O_2$ ), ácido oléico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), monoolein ( $C_{21}H_{40}O_4$ ), dioleoin ( $C_{39}H_{72}O_5$ ), triolein ( $C_{57}H_{104}O_6$ ) e glicerol ( $C_3H_8O_3$ ), respetivamente.

Foi desenvolvido um algoritmo de otimização em Matlab B.2 que foi utilizado para determinar a composição aproximada das amostras obtidas.

Testando iterativamente varias misturas dos pseudo-componentes é possível identificar uma mistura que mais se assemelha a aos dados experimentais obtidos. Obtendo assim uma descrição qualitativa das amostras.

Ao implementar a rotina, obtêm-se uma composição que permite explicar os dados experimentais das análises elementares. Na tabela 4.10 estão indicados os valores obtidos após implementação do algoritmo elaborado.

TABELA 4.10: Os modelos de composição calculados com base em algoritmos de otimização em Matlab

Pseudo - componentes	G	GP-I	GP-II	OP-I	OP-II	EG-I
Glicerol	100,00%	99,54%	98,37%	5,39%	4,34%	98,45%
FFA	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
FAME	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Monooleina	0,30%	0,00%	0,00%	28,11%	28,28%	0,00%
Dioleina	0,00%	0,00%	0,00%	31,60%	31,98%	0,00%
Trioleina	0,00%	0,00%	0,00%	34,38%	35,22%	0,00%

Para resolução do problema foi utilizada a rotina *fgoalattain* com restrição para o fração mássica dos componentes entre 0 e 1.

Também deve-se considerar que a soma das composições relativas calculadas deve dar aproximadamente 100%.

Embora os valores numéricos obtidos por esse método possam não corresponder muito bem a composição das amostras, devido ao método matemático utilizado, os resultados podem ser utilizados para rapidamente avaliar qualitativamente a composição das amostras, já que permitem coerentemente identificar os compostos presentes em maior quantidade nas amostras de FG e FO.

Assim embora os valores numéricos não sejam muito precisos, estes permitem obter um conhecimento aproximado dos quantidades presentes relativos a cada pseudo-componente.

Os resultados apresentados na tabela 4.10 são, na maior parte, consistentes com a composição aproximada das amostras utilizadas. Por exemplo no caso do glicerol puro obtêm-se 100 % de glicerol.

Para amostra da fase de glicerol GP-I e GP obtêm-se valores muito elevados de glicerol, indicando uma elevada pureza do glicerol.

No entanto o valor obtido não deve corresponder numericamente ao valor verdadeiro do glicerol na amostra, já que nesta análise não foram consideradas as quantidades de voláteis e inorgânicos presentes.

Também ao compara com os outros testes indicam que a pureza de glicerol é mais baixa de que os 99 % calculados matematicamente.

Seja como for, este resultado permite concluir que o glicerol é o componente mais abundante na amostra, o que é coerente com os outros testes usados, permitindo rapidamente avaliar qualitativamente as amostras.

No caso de amostras de fase orgânica que é formada na maior parte por óleos ácidos (AGL), é esperado que as amostras sejam constituídas na maior parte por glicérides não reagidos (monooleína; dioleína; trioleína).

Os resultados da tabela são consistentes com a composição indicada para as amostras de FO, apresentando pouco glicerol ( 5%) e quantidades elevadas de glicérides.

Para o caso de glicerol enriquecido (EG-I), observa-se como esperado, que o glicerol é o componente presente em maior quantidade.

A percentagem do glicerol obtido nestas amostras apresenta valor ligeiramente mais baixo (98 %) que no caso de GP-I, o que é o contrário do esperado já que o glicerol enriquecido deve apresentar pureza superior que a fase de glicerol pré-tratado, o que se deve provavelmente a contaminação das amostras com o solvente.

A escolha dos pseudo-componentes é muito importante para uma correta avaliação da composição. Ainda é de notar que esta metodologia pode ser melhorada por introdução de restrições adicionais. Por exemplo caso se conheça, definir o intervalo das variações das frações mássicas dos componentes. Ao limitar o intervalo de pesquisa para alguns componentes, podem-se obter resultados mais próximos da realidade.

Como já foi discutido, aplicação deste método matemáticos de otimização em sistemas físicos pode constituir uma ferramenta importante de análise de amostras, já que quando devidamente adaptado e implementado, permite rapidamente e sem grande dificuldades, deduzir matematicamente os componentes presentes em maior quantidade nas amostras, somente com base em análise elementar e algum conhecimento dos compostos presentes.

No entanto para introdução destas restrições é necessário efetuar análises rigorosas de muitas amostras para determinar os valores típicos das frações mássicas dos pseudo-componentes presentes.

Embora quantitativamente a análise não é precisa, esta ferramenta é versátil e permite introdução de novas restrições para melhoria da qualidade de resultados, AE pode ser muito importante para empresas em várias situações.

Para empresas do setor esta metodologia quando bem implementada pode apresentar um método viável de análise qualitativa de composições de amostras, já que implica somente uma simples análise elementar e uma simples implementação de um algoritmo de otimização.

#### 4.5.2 Análise de proximidade

Para caracterizar aproximadamente as amostras das fases obtidas e para estimar o desempenho das etapas de separação foram efetuadas comparações dos resultados de TGA antes e depois de cada passo de tratamento.

Os diagramas TGA também permitem avaliar quantitativamente as famílias de compostos presentes, sendo estas representados pela degradação de pseudo-componentes. A fração mássica dos componentes pode ser estimada pela extensão da queda de massa para um pequeno intervalo de temperaturas. As fronteiras da região de massa constante é delimitado pelos picos de calor absorvido. Os picos indicam o início da degradação de um ou outro pseudo-componentes, permitindo identificar os compostos presentes.

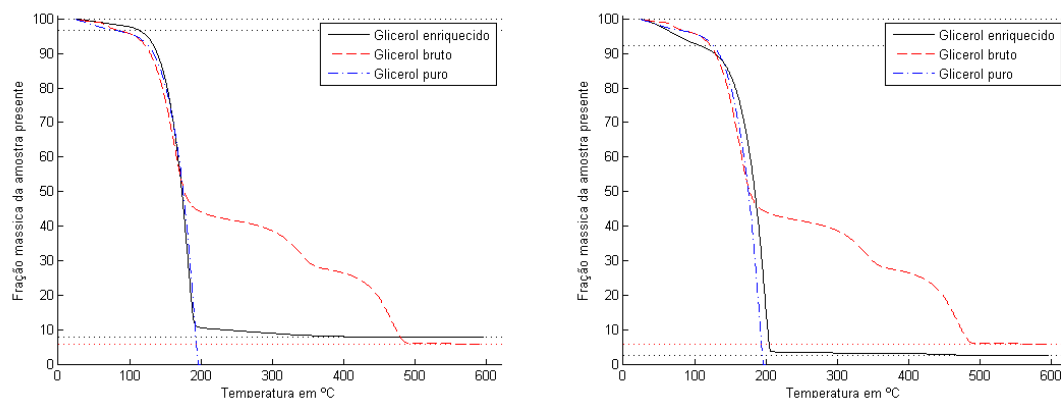
A seguir estão ilustradas a variação da massa durante as análises de TGA de algumas amostras escolhidas, com o objetivo de as caracterizar qualitativamente, de modo

a estimar a composição relativa em termos de famílias de componentes representativos.

Com análises simples de TGA pode-se obter informação importante sobre a composição de amostras.

Na figura 4.3 está ilustrado a comparação dos gráficos TGA para amostras de glicerol puro e glicerol bruto. Pela diferença nas curvas, pode-se facilmente identificar a fração mássica de glicerol e de impurezas, representados pelos MONGs. Pela massa residual no final do ensaios pode se estimar a quantidade de inorgânicos presentes nas amostras.

Seguindo o mesmo exemplo efetuam-se análise das amostras de fase de glicerol após acidificação com os dois ácidos. Para avaliar visualmente o desempenho das operações de separação, os gráficos são comparados com o TGA de amostras do passo anterior, ou seja no caso de acidificação compara-se a fase de glicerol obtida depois da decantação e o glicerol bruto utilizado na acidificação.



(A) Análise TGA para amostra de fase de glicerol pre-tratado com ácido fosfórico e TGA do glicerol bruto utilizado. (B) Análise TGA para amostra de fase de glicerol pre-tratado com ácido sulfúrico e TGA do glicerol bruto utilizado.

FIGURA 4.19: Resultados de análise termogravimétrica para amostras de antes e depois de passo de acidificação.

Da figura 4.19a observa-se que a operação de acidificação com ácido fosfórico é bastante eficiente em remover outros compostos orgânicos presentes (MONG) já que as zonas relativas a estes compostos, foram eliminadas dos gráficos TGA após o passo de acidificação.

Os valores numéricos das frações mássicas de cada fase neste etapa do processo estão indicados na tabela 4.11. Como se pode ver, para caso de utilizar ácido fosfórico, as amostras depois de acidificadas apresentam percentagens elevadas de glicerol e quantidades residuais de MONG no entanto existe um ligeiro aumento na quantidade de cinzas presentes que dos 6% do GB passa para 7.7 %

Este aumento na quantidade de cinzas é possivelmente devido a introdução de ácido mineral, aumentando a quantidade de iões inorgânicos presentes na mistura que no final sobram como cinzas.

Analisando a tabela 4.11 neste caso, os dados indicam uma fração de glicerol na amostra de aproximadamente 89 % que comparado a pureza inicial do GB 53 % indica um aumento substancial de pureza do glicerol.

TABELA 4.11: As frações mássicas das amostras obtidas na análise termogravimétricas

	Voláteis	Glicerol	MONG	Cinzas
G	0.8 %	99.2 %	0 %	0 %
GB	7.0 %	53,9 %	33,1 %	5,9 %
GP-I	3,4 %	88,9 %	0 %	7.7 %
GP-II	7,6 %	89,8 %	0 %	2,6 %
EG-Ib	3.3 %	94,9 %	0 %	1.8 %

Para o caso de utilização de ácido sulfúrico espera-se um resultado semelhante ao caso anterior. No entanto, ao analisar a figura 4.19b, observa-se que ao contrário do caso anterior, o teor de cinzas diminuiu de 6 % para 2.6 % depois do pre-tratamento com  $H_2SO_4$ .

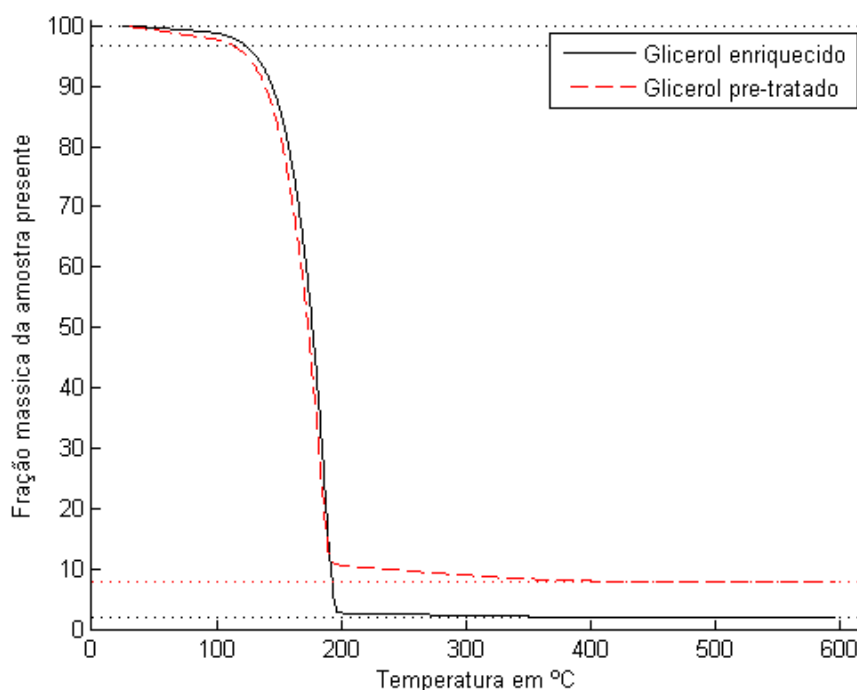


FIGURA 4.20: Análise TGA para amostra de glicerol enriquecido após extração, utilizando ácido sulfúrico na acidificação.

Sendo assim o pre-tratamento com ácido sulfúrico permite remover quantidades de sais muito superiores, diminuindo efetivamente a concentração das cinzas presentes.

Neste caso o a adição de ácido não aumenta a quantidade de sólidos, possivelmente devido a concentração mais baixa da solução ácida e devido a dissociação menos extensa do  $H_2SO_4$

Assim conclui-se que o ácido sulfúrico permite uma remoção substancial de cinzas, logo no primeiro passo de tratamento, o que não é o caso para  $H_3PO_4$  que necessita de uma operação de ELL para remoção de quantidade significativas de sólidos.

A seguir foi analisada a amostra de glicerol enriquecido, após o passo de extração líquido-líquido com metanol como solvente.

Na figura 4.20 está ilustrado o TGA depois da extração LL. A fase de glicerol utilizada foi obtida após acidificação com ácido fosfórico.

A imagem mostra o glicerol antes e depois de operação de extração LL para observar a extensão da remoção dos compostos inorgânicos.

Como se pode observar da figura após extração, a grande parte de compostos inorgânicos foram retirados após extração. O teor de cinzas desce dos 7.7 % inicialmente, para 1.8 % em massa. Isto indica uma remoção significativa de sólidos. Conclui-se assim que a remoção de cinzas pela extração LL é eficaz, especialmente para o caso do ácido fosfórico, já que permite remover a até 77 % das cinzas presentes.

No caso da utilização de ácido sulfúrico o teor de sólidos a remover é muito inferior devido a quantidades muito mais baixas de cinzas presentes inicialmente.

Conclui-se assim que o passo ELL permite remoção significativa de compostos inorgânicos obtendo elevada pureza de glicerol no final de cerca 95 %.

Nestas condições, a quantidade de sal restante pode ser removidas por precipitação química, osmose inversa ou troca iônica.

## 4.6 Adsorção em carvão ativado

Como indicado no capítulo anterior, no final do tratamento, pondera-se efetuar descoloração de amostras de glicerol, por adsorção de compostos corados presentes em carvão ativado. Foram investigados 2 tipos de carvão ativado, grau analítico em pó fino e grau comercial em granulas.

Nos ensaios iniciais tanto com o CA analítico como o comercial foi observada uma descoloração insignificante das amostras de glicerol enriquecido. Embora foram testados varias cargas de CA, não foi observada descoloração significativa do glicerol com os dois tipos de carvão testado em várias proporções mássicas.

Esta dificuldade em adsorver os compostos corados pode-se dever a dificuldade dos compostos difundirem-se nos poros do carvão devido a elevada viscosidade da mistura. Diminuir a viscosidade da mistura devem em princípio facilitar a transferência de massa para o interior dos granules.

Considerou-se diminuir a viscosidade da mistura efetuando ensaios sobre aquecimento até 60 °C. Embora a mistura neste caso fica facilitada devido a abaixamento de viscosidade, não foi observada um descoloração significativa para os dois tipos de carvão.

Para resolver o problema foi analisada a possibilidade de adicionar solvente para facilitar a transferência de massa. Assim, considera-se adição de metanol em amostras de glicerol enriquecido. No entanto adição de mais solvente implica mais uma etapa de recuperação de solvente. Para evitar uma dupla recuperação de solvente, considera-se modificar a sequencia proposta inicialmente com base na literatura, efetuando a recuperação do solvente após a descoloração em CA.

Assim, após efetuar a ELL e filtração de sais, em vez de efetuar a recuperação imediata do solvente, a mistura (EG e solvente) é colocada em contacto com quantidade desejada de CA com agitação.

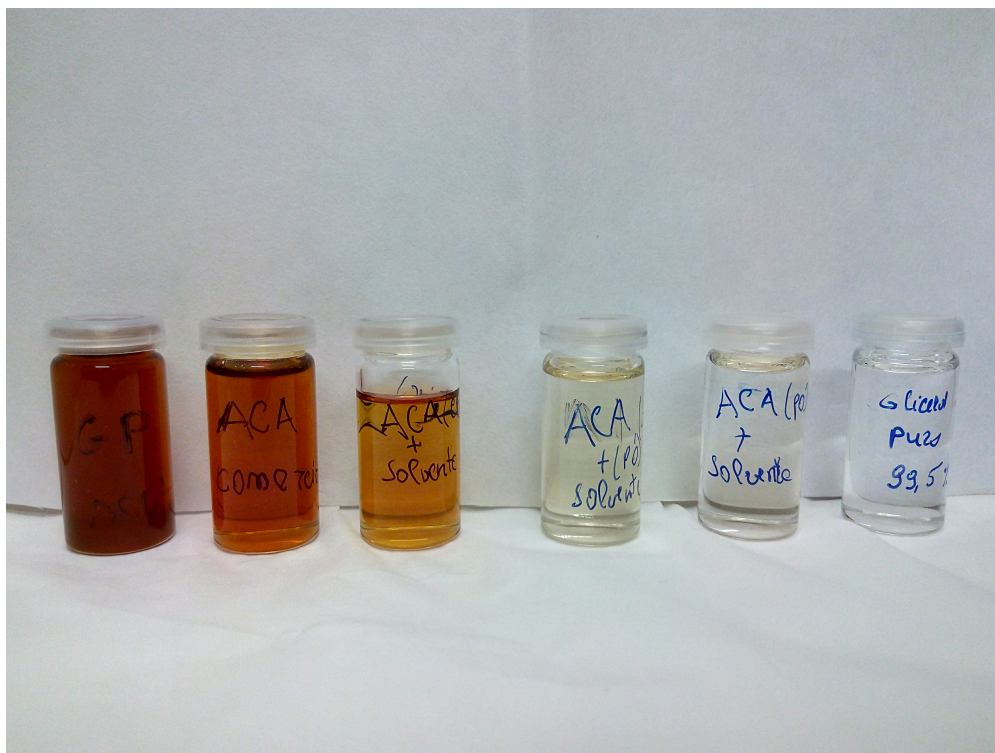


FIGURA 4.21: Os resultados dos ensaios de descoloração da fase de glicerol. As amostras apresentadas são de esquerda para a direita: Fase de glicerol (FG) pre-tratada; FG adsorvida em CA granulado; FG adsorvida em CA granulado na presença de solvente (MeOH); FG adsorvida com 300 g/l de CA em pó fino na presença de solvente; FG adsorvida com 400 g/l de CA em pó fino com solvente; sendo a amostra mais a direita de glicerol puro de grau analítico.

O solvente utilizado na operação de ELL é aproveitado para diminuição de viscosidade e facilitando significativamente a adsorção pelo CA. Posteriormente, o CA é filtrado e a mistura é evaporada para recuperação do solvente utilizado.

Como se observa da figura 4.21 uma ligeira descoloração (10%) foi observada utilizando CA granulado. Com o solvente presente uma descoloração ligeiramente superior (20-30%) foi observado no caso de utilizar CA granulado. Uma descoloração considerável foi obtida (< 80%) ao utilizar CA em pó juntamente com o solvente com uma concentração de 300 g/l. A melhor descoloração foi observado para o CA em pó fino e na presença de solvente, permitindo uma redução de mais de 90% da cor para uma concentração de 400 g/l, obtendo-se um glicerol quase límpido.

Para melhorar este resultado pode ser utilizar quantidades superiores de CA e solvente, no entanto isto pode prejudicar a viabilidade do processo. A nível de pureza de glicerol após CA, verifica-se que não existe uma variação significativa do teor de glicerol após a adsorção em carvão ativado. Sendo assim conclui-se que os compostos corados, embora apresentem grande influência no aspeto visual das amostras, não são muito relevantes para a pureza das amostras, indicando que os compostos orgânicos corados encontram-se em concentrações residuais nas amostras.

No entanto mesmo em baixas concentrações estes componentes podem influenciar drasticamente a cor e o espeto das amostras.

## Bibliografia

- [1] A. Hauttenne, *Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives*, P. P. Ltd., ed., 6. Louvain-la-Neuve, Belgium, 1982, vol. 54, pp. 1257–1295.
- [2] S. Kongjao, S. Damronglerd e M. Hunsom, «Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant», *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, n° 3, pp. 944–949, 2010.
- [3] J. M. Casas, F. Alvarez e L. Cifuentes, «Aqueous speciation of sulfuric acid–cupric sulfate solutions», *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp. 6223–6234, 24 2000.
- [4] Y. Xiao, G. Xiao e A. Varma, «A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: Experimental and simulation study», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 39, pp. 14 291–14 296, 2013.

## Netgrafia

- [5] S. Bialkowski. (2004). Triprotic acid titration with strong base, endereço: <http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/H3A/H3A.html> (acedido em 15/01/2016).



## Capítulo 5

# Potencial económico

No presente capítulo será efetuado o balanço mássico dos componentes e o potencial económico inicial para todo processo de separação.

Os dados laboratoriais obtidos no capítulo anterior, embora essenciais, são somente o primeiro passo no desenho de um processo de separação. Estes dados servem para elaboração dos balanços mássicos preliminares, que posteriormente são utilizados para uma análise económica preliminar para o cálculo do potencial económico.

Em ambiente industrial o potencial económico do processo é muito importante na tomada de decisão relativamente a implementação do processo nas instalações da empresa.

Caso o potencial económico é favorável pode-se decidir sobre implementação do projeto e avanço para o próximo passo. No passo seguinte efetuam-se testes a escala piloto e posteriormente na escala industrial.

### 5.1 Balanços mássicos preliminares

Para esquematizar o processo final foi elaborado um diagrama de blocos 5.1, onde cada etapa de separação é representada por um bloco com as respetivas correntes de entrada e saída.

De modo a determinar as quantidades associadas a cada corrente deve-se efetuar os balanços mássicos globais para cada etapa de separação. Para o efeito é necessário determinar as frações de corte associadas.

As frações de corte para cada operação foram todas estimadas com base em valores médios apresentados no capítulo anterior servindo como primeiras estimativas para o desempenho do processo.

Para o cálculo das correntes opta-se por implementação da metodologia sequencial modular, que consiste em resolução sequencial para cada módulo de separação. Calculam-se as quantidades associadas a cada corrente de saída com base nas correntes de entrada e as frações de corte determinadas .

Para efeitos de projeto consideram-se um cenário mais favorável, isto é acidificação com ácido sulfúrico até pH 4-5 com a neutralização com NaOH , que permite menores gastos de reagentes e de energia e elevadas eficiências de separação na mesma. Assim tendo em conta o pH considerado, as quantidades de ácido e base utilizadas foram definidas pelos valores médios apresentados nas figuras 4.7 e 4.9a, respetivamente.

A fração removida na decantação foi definida com base nos resultados médios apresentados na figura 4.13. A fração mássica de água removida também foi definida tendo em conta os resultados do capítulo anterior apresentados no gráfico 4.17a sendo cerca 19.6 %. A fração mássica dos sólidos removidos na filtração foi definida pelo valor mais favorável da tabela 4.3 aproximadamente 9 % na acidificação e aproximadamente 3 % na ELL apresentados na tabela 4.6. A recuperação dos solventes foi definida em aproximadamente 98 %.

Ao resolver os balanços mássicos para o processo da figura 5.1 e tendo em conta as separações efetuadas no laboratório, obtêm-se as correntes de entrada e saída do processo resumidas na tabela 5.1.

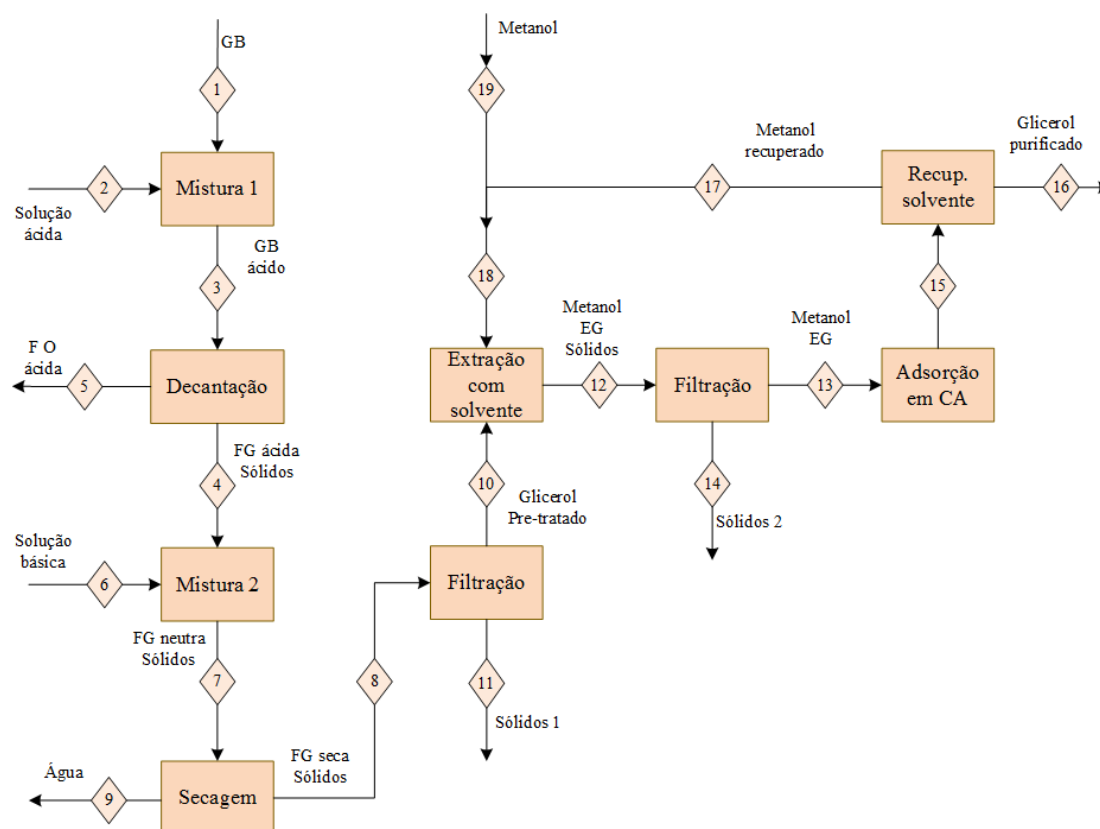


FIGURA 5.1: Representação por blocos do processo de separação considerado.

TABELA 5.1: Balanços mássicos globais para as correntes principais e as frações de corte associadas a cada etapa de separação.

	Mistura 1		Decantação		Mistura 2		Secagem		Filtração 1		Extração LL		Filtração 2		Recup. solvente	
	Nº	massa (kg)	Nº	massa (kg)	Nº	massa (kg)	Nº	massa (kg)	Nº	massa (kg)	Nº	massa (kg)	Nº	massa (kg)	Nº	massa (kg)
Correntes de Entrada	1	5000	3	5924	4	3406	7	3432	8	2759	10	2483	12	5783	15	5709
Correntes de Saída	2	924	4	3406	5	2518	6	25,7	8	2759	9	673	10	2483	11	276
$F_{corte}$		0,189		0,425		0,007		0,196		0,09		1,33		0,03		0,98

## 5.2 Potencial económico preliminar

Uma vez obtidos as correntes de entrada e saída no processo, é possível avaliar o potencial económico do processo.

O potencial económico é avaliado como indicado na referencia [1]. Para simplificar a análise somente serão considerados alguns custos diretos de produção, incluindo o custo de material, custo de utilidades, custo de manutenção e custo de mão de obra.

Como o processo será incorporado numa instalação fabril já existente os custos fixos e despesas gerais não serão considerados neste estudo.

TABELA 5.2: Custo das matérias e vendas dos produtos.

	Massa	Custo unitário	Custo por lote
	kg	€/kg	€
Glicerol bruto	5000,0	0,150	750,00 €
Ácido sulfúrico	210,0	0,300	63,00 €
Hidróxido de sódio	11,0	0,620	6,82 €
Metanol	132,0	0,460	60,72 €
CA	630,0	0,600	378,00 €
Água	714,0	0,002	1,11 €
Total	€		1 259,65 €
Óleos ácidos	2518	0,350	881,20 €
Glicerol purificado	2528	0,800	2 022,78 €
Total vendas	€		2 893,09 €
Potencial	€/lote		1 633,45 €

Na tabela 5.2 encontra-se a informação relativa as custos e preços dos reagentes e produtos. Os preços relativos a alguns materiais consumidos foram fornecidos pela empresa. Após consulta de várias fontes [5] [6] [7] foram definidos um preço de venda do glicerol purificado de 800 €/ton.

Uma vez AGL podem ser utilizados na produção de biodiesel, o valor do AGL foi assumido ligeiramente mais baixo de que o preço do próprio óleo usado na produção do biodiesel assumida em 0.45 euros por litro [8].

O valores exatos podem variar substancialmente, no entanto estas estimativas permitem obter uma estimativa preliminar sobre a viabilidade do processo.

Efetuando as contas, observa-se um potencial económico positivo de 1633.45 € por cada lote processado, o que é um bom indicativo da viabilidade do processo já que um valor negativo do potencial económico indica logo a partida um processo inviável.

O resultado obtido desta análise é importante, no entanto, como não foram considerados os custos fixos do processamento e outros custos específicos é recomendado angariação de mais dados antes de tomar uma decisão definitiva.

### 5.3 Descrição do processo

Para completar a informação relativamente aos custos do processo, elaborou-se o diagrama do processo. O processo original foi adaptado para as necessidades da empresa colaboradora.

Como o processo desenvolvido é para pequenas e médias empresas, propõe-se uma operação em descontínuo devido as limitações de fornecimento de matéria prima.

No caso do processamento em descontínuo os custos de produção e investimento são consideravelmente inferiores, já que é possível reutilizar os mesmos equipamentos várias vezes ao longo do processo.

Contudo operação em descontínuo pode implicar dificuldades operacionais adicionais nomeadamente na limpeza dos equipamentos.

No presente trabalho foi desenvolvido um processo descontínuo, flexível e simples, com o objetivo de minimizar os custos e facilitar o controlo e supervisão.

O processo proposto está ilustrado na figura 5.2, onde estão apresentados os equipamentos com os principais ciclos de controlo e as correntes obtidas em cada etapa.

Na secção seguinte o processo será explicado de modo a esclarecer as particularidades da operação e também para descrever os principais equipamentos.

#### 5.3.1 Diagrama do processo

Como indicado no diagrama 5.2, o processo é iniciado no tanque de mistura V-101, onde o glicerol bruto e o ácido sulfúrico são misturados até o pH desejado, indicado pelo medidor de pH.

A temperatura da mistura é controlada por uma camisa ou uma serpentina de aquecimento e deve ser adequada para permitir uma mistura eficiente.

Este tanque também se pode utilizar como tanque para armazenamento do glicerol bruto. Deste modo existe possibilidade de adicionar o glicerol bruto produzido ao longo do tempo até o enchimento do tanque.

Após a acidificação, a mistura é bombeada pela bomba P-101 através do filtro F-101, e enviada através da corrente 3 para dentro do decantador gravítico V-102, onde a mistura fica a decantar o tempo suficiente para promover uma separação completa da FO e FG.

Tendo as camadas separadas, a fase orgânica é removida do processo na corrente 5. Esta corrente é composta principalmente pelos Ácidos Gordos Livres que se formam da reação dos mono-, dio-, triolein com o ácido, como referido na literatura [2]. Esta corrente pode ser utilizada como matéria-prima na produção de biodiesel por catálise ácida.

A FG é decantada por baixo e reenviada pela corrente 4 para dentro do tanque de mistura V-101 onde o glicerol é neutralizado até um pH de 7 por adição de hidróxido de Sódio.

Tendo a o glicerol neutralizado, este é novamente bombeado pelo filtro F-101 onde todos os sólidos precipitados são retido e removidos do processo pela corrente 11.

A seguir alterando a posição da válvula tripla V1 de modo que a FG segue a corrente 7 para o dentro da coluna de destilação a vácuo C-101.

Nesta coluna o glicerol pre-tratado é aquecido no permutador E-101 até uma temperatura de 80 - 90 °C utilizando uma utilidade quente como vapor a baixa pressão. Ainda utiliza-se a bomba de vácuo VP-101 para redução da pressão, permitindo evaporação mais rápida dos solventes.

Assim a mistura da coluna C-101 é bombeada através da bomba P-102 em ciclo fechado com o permutador E-101 até que praticamente toda a água foi evaporada, sendo esta condensada no E-102 e removida na corrente 9.

Após remoção da humidade, através da manipulação das válvulas triplas V2 e V3 o glicerol seco é enviado através da corrente 8 para um permutador E-104 que arrefece o glicerol até uma temperatura de 50 °C, para permitir que o metanol não evapore quando se mistura com o glicerol.

Agora a corrente arrefecida 10 é introduzida no tanque de mistura V-103 para adicionar o metanol. Posteriormente a mistura é enviada através da corrente 12 para o filtro F-103 onde os sólidos formados são removidos na corrente 14.

Após a filtração a corrente é bombeada para dentro da coluna de adsorção com carvão ativado C-102. Nesta coluna são removidos os compostos orgânicos residuais, melhorando significativamente o aspeto visual do produto final.

Posterior a adsorção, a mistura de glicerol e metanol são enviadas de novo para a coluna C-101. A mistura é continuamente bombeada em ciclo fechado com o permutador E-101 mantendo a temperatura da mistura a volta de 75 °C operando com vácuo de aproximadamente 0.5 bar, o que permite uma rápida evaporação do metanol presente. O metanol evaporado é condensado com água de arrefecimento no permutador E-103 e reenviado através da corrente 17 para o tanque de mistura V-103 onde é misturado com o próximo lote de glicerol para compensar as perdas de metanol utiliza-se a corrente 19 para adicionar metanol fresco.

Quando todo metanol estiver removido, através da manipulação das válvulas V2 e V3 o glicerol purificado presente na coluna C-101 é bombeado pela corrente 16 para fora do processo onde é armazenado ou comercializado.

V-101  
Acidificação/  
Neutralização/  
Misturador

F-101  
Filtração  
Filtro de prensa

V-102  
Decantação  
Decantador  
gravítico

C-101  
Secagem/  
Evaporação  
Coluna

E-101  
Secagem/  
Evaporação  
Evaporador

V-103  
Extração  
Misturadora

E-102  
Condensação  
de água  
Condensador

E-103  
Condensação  
de metanol  
Condensador

C-102  
Adsorção  
Coluna de  
enchimento

F-102  
Filtração  
Filtro de prensa

V-104  
Vacuo  
Tanque de  
acumulação

VP-101  
Vacuo  
Bomba de vacuo

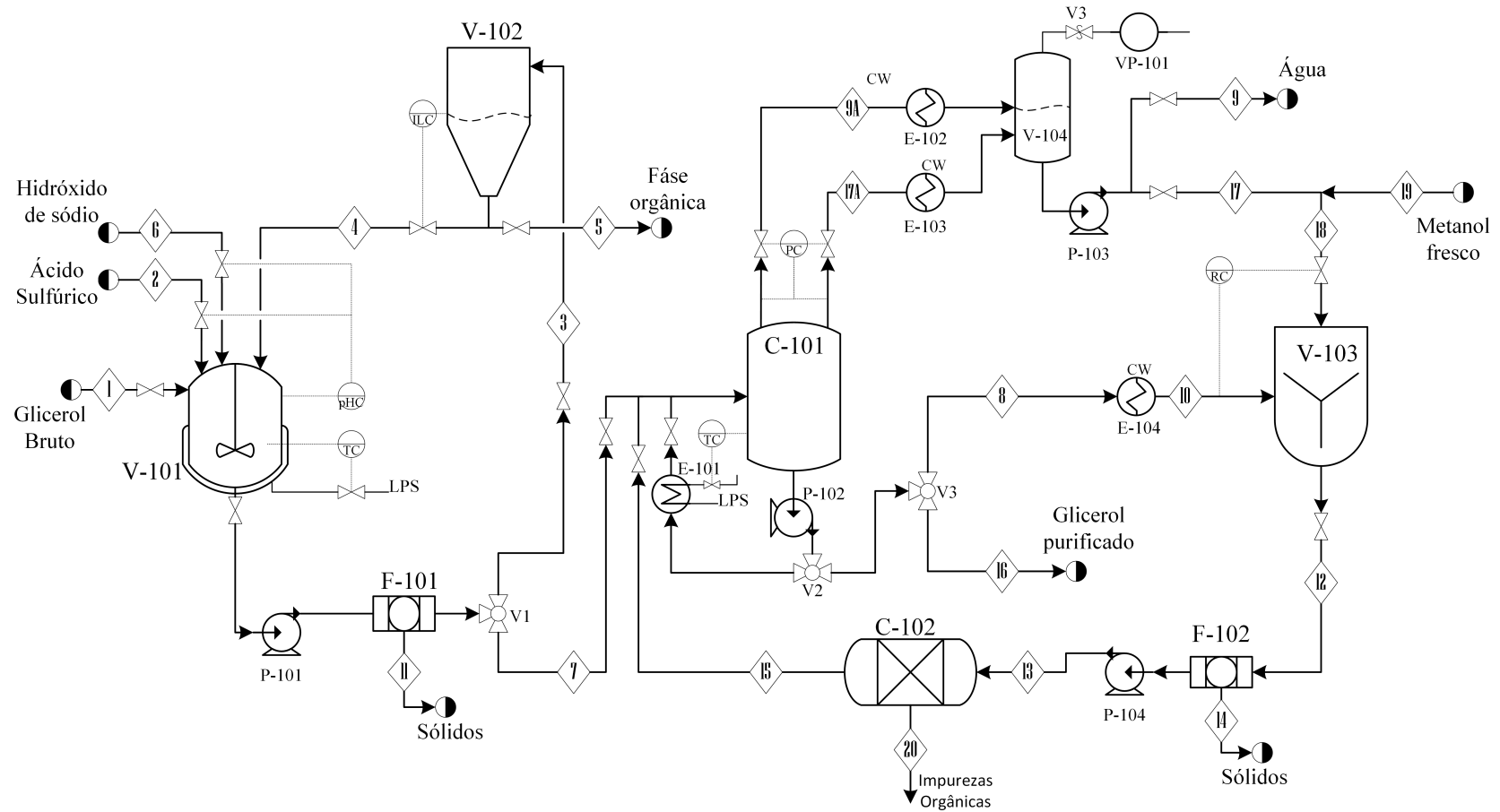


FIGURA 5.2: Diagrama do processo



### 5.3.2 Balanços mássicos rigorosos

Para caracterizar as correntes em termos da composição dos componentes considerados foi utilizado o software Aspen Plus 8.6. Para determinar algumas propriedades importantes foi utilizado o modelo ENRTL do Aspen que calcula propriedades de correntes líquidas e gasosas na presença de eletrólitos.

Por tentativa e erro as frações de corte para cada componente foram estimadas de modo que a massa das correntes obtidas seja coerente com os dados obtidos experimentalmente.

Assim foi possível determinar a composição de todas as correntes em termos dos pseudo-componentes, como também estimativas para as propriedades termo-físicas das correntes.

De modo a obter um resultado mais otimista para a pureza do glicerol final, foi assumida uma remoção de 99% da água e do metanol nas respetivas destilações.

Os resultados obtidos indicados na tabela 5.3 são na maior parte coerentes com os dados experimentais em termos de massa total e algumas propriedades físicas.

No entanto algumas das propriedades estimadas, como é o caso da densidades das correntes, são ligeiramente distintas em relação aos dados experimentais, o que pode indicar o modelo de composição assumido é algo incompleto.

Neste estudo os compostos inorgânicos foram representados pelos iões inorgânicos respetivos presentes na mistura.

Foi assumido, como referido por [2], que os inorgânicos presentes do glicerol bruto são compostos por iões de  $\text{Na}^+$  devido ao excesso de catalisador na produção de biodiesel.

As correntes de base e ácido foram representados com correntes de iões dissociados de cada espécie. Assim corrente 2 do ácido sulfúrico é representada em termo de  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sendo a corrente 6 de hidróxido é representada pelos  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  na razão molar adequada respetivo a cada componente.

A corrente 5 composta principalmente por AGL, este foram representados em termos dos mono-, dio-, trioleína protonados sendo grande parte dos  $\text{H}^+$  removidos nesta fase.

Os restantes  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  foram removidos como água na corrente 9 após a neutralização.

A massa das correntes de sólidos removidos nas correntes 11 e 14 é calculada com base na massa dos iões presentes de modo que esta seja coerente com as observações experimentais. Uma vez que na realidade os iões estão ligados formando compostos sólidos inorgânicos, deste modo, a razão molar entre os iões presentes foi mantida coerente com a fração molar calculada dos sais previstos de se formarem (sulfatos de sódio).

Como se pode observar da tabela dos balanços parciais, o produto final retirado na corrente 16 apresenta uma pureza final de glicerol de 94 %percentagem mássica. Os contaminantes presentes na corrente são: 4 % de iões inorgânicos dissolvidos ( $\text{Na}^+$ ), 1 % água e 1 % de metanol.

Este resultado também é coerente com as purezas do glicerol medidas no laboratório pelo método químico apresentados na tabela 4.8.



## 5.4 Dimensionamento

Tendo as correntes definidas, prossegue-se ao dimensionamento dos equipamentos mais importantes do projeto. Tendo o processo descontínuo, a dimensão de muitos os equipamentos depende do volume de lote para cada operação. Foram utilizadas heurísticas indicados nas referencias [1, 3] e [4] para determinar aspetos importantes como a geometria, material de construção, orientação etc. dos equipamentos principais.

Para o dimensionamento de quase todos os equipamentos foram criadas rotinas em Matlab B.4 tendo em conta as correntes e composições dos balanços parciais. O resumo com os principais resultados para os equipamentos considerados estão indicados na tabela 5.4.

TABELA 5.4: Dimensões e características dos principais equipamentos do processo

	Mistura	Decantador	Secagem	Evaporação	Adsorção	Misturador	
	V101	V102	C101A	C101B	C102	V103	
Material	Hastelloy-C	Hastelloy-C	CS	SS	SS	SS	
Orientação		Vertical	Vertical	Vertical	Vertical		
Tempo de operação	h	0,5	12	1	-	-	
Volume	m <sup>3</sup>	9	9	5,50	7,41	1,11	5,29
Diâmetro	m	1,56	1,56	0,805	1,324	0,707	1,31
Altura total	m	4,69	4,69	10,83	5,38	2,83	3,93
Nível do líquido	m	3,28	4	5,41	2,69		2,75
Massa CA	kg				555,7		

### 5.4.1 Principais equipamentos

#### V-101

Neste misturador agitado dão-se operações que envolvem ácidos fortes, por isso o material de construção deve ser resistente a corrosão. Para este tipo de aplicações o material mais adequado é uma liga de aço com níquel que também inclui materiais como molibdénio e crómio. Este material chamado Hastelloy, é muito resistente a corrosão e apresenta propriedades muito apelativas em varias aplicações de engenharia química sendo por isso uma material muito versátil e útil. Por outro lado, apresenta um custo muito elevado sendo este comparável com o custo do titânio. [1, 9, 10] Embora uso de Hastelloy aumenta várias vezes o custo dos equipamentos, estes podem ser utilizados para uma variedade alargada de processos tornando os equipamentos extremamente versáteis.

O volume deste equipamento foi escolhido para acomodar um lote de 5000 kg de glicerol bruto com o nível de enchimento de 70 %. Foi assumida uma geometria cilíndrica com a razão entre altura e diâmetro (L/D) igual a 3. Com base na geometria obtida foi calculada a área da parede lateral disponível para o aquecimento com uma camisa. Concluiu-se que área lateral disponível é mais que suficiente para transferir todo o calor necessário para a mistura em tempo útil.

Este equipamento deve incluir um controlo de pH, para ajuste do nível de acidificação

e neutralização e um controlador de temperatura que ajusta o caudal de vapor saturado alimentado na camisa.

Embora apresenta um custo considerável, no caso de uma refinaria de biocombustíveis integrada, este misturador também pode ser utilizado no processo de produção de biodiesel com catálise ácida, apresentando uma mais valia importante para a empresa já que permite tratar óleos com elevado índice de acidez e Ácidos Gordos Livres obtidos na corrente 5, que não podem ser utilizados no processo normal de produção de biodiesel com catálise alcalina.

### V-102

O decantador V-102 é utilizado para separar correntes ácidas por ação gravítica. Por isso este equipamento também deve apresentar elevada resistência a corrosão causada pelos ácidos. Por este equipamento também será fabricado em Hastelloy o que aumenta várias vezes o custo do mesmo. Sendo assim este é o equipamento mais caro de todo o projeto.

Para operações em contínuo numa escala superior, este equipamento deve ser substituído por uma centrífuga industrial que permite uma separação mais rápida dos líquidos.

Como a operação é em descontínuo, o volume deste decantador é semelhante ao volume do misturador V-101. Embora na realidade o decantador industrial descontínuo é composto por uma secção cilíndrica e outra secção afunilada, para simplificar, foi assumida uma geometria cilíndrica no cálculo do diâmetro e altura.

É também recomendado que este decantador seja adiabático, já que manter a temperatura elevada da mistura, permite uma separação mais rápida e eficiente, como foi verificado no capítulo anterior

Para o controlo, este equipamento deve incluir um indicador visual da interface entre as fases líquidas, ou um controlo automático que identifica uma interface por diferença de condutividade das fases.

### C-101

A coluna C-101 é uma coluna de destilação flash muito versátil, já que permite a remoção da água presente e a remoção do metanol utilizado na ELL. Embora idealmente a secagem e evaporação de metanol devem ser efetuadas em colunas separadas, para poupar nos custos de investimento é possível utilizar a mesma coluna para as duas operações. Assim a configuração desejada deve ser compatível com as duas operações, isto significa que de entre as colunas C-101A e C-101B apresentadas na tabela 5.4 para desenho final será escolhida o desenho com maior diâmetro que corresponde a configuração C101-B. Esta coluna opera a vácuo e deve ser fabricada com aço-inox devido a presença de metanol na mistura.

O volume da coluna foi determinado assumindo o nível de enchimento de 50 %, de modo a garantir espaço suficiente para a formação de vapores. O líquido nesta coluna é constantemente recirculado através de um evaporador que aquece continuamente a mistura um pouco acima da temperatura de ebulição do composto que se pretende remover. [3]

Para garantir uma remoção eficaz do vapor da coluna, foi determinada a área da secção reta mínima necessária para transportar todo vapor produzido no tempo considerado.

A área da secção reta é dada pela divisão entre o caudal volumétrico de vapor produzido sobre a velocidade permissível ( $u_{perm}$ ). A velocidade permissível foi calculada utilizando a expressão 5.1, onde o K é uma constante igual a 0.0305 e  $\rho_L$  e  $\rho_V$  são as densidades do líquido e do vapor respetivamente.

$$u_{perm} = K \times \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (5.1)$$

Sabendo o volume total e a área da secção reta é fácil determinar o diâmetro e altura deste equipamento.

### V-103

O misturador V-103 é utilizado somente para mistura do glicerol pre-tratado com o metanol para promover sedimentação de sais. Embora o presente equipamento não é muito dispendioso, a mistura com metanol também pode ser efetuada no misturador V-101 caso haja disponibilidade para tal. No entanto não é aconselhável efetua-lo já que isto limita o processo em termos da capacidade máxima de produção, caso se pretende a operação em contínuo o misturador V-103 é indispensável.

O volume do equipamento foi determinado pelo volume da mistura glicerol + metanol de um lote, arbitrando uma razão L/D de 3 como indicado no [1]. O material de construção recomendado é aço inoxidável. Este equipamento também deve ser adaptado para a formação de partículas solidas suspensas na solução.

### C-102

Este equipamento é uma coluna de enchimento com Carvão Ativado em granulas ou em pó. Nesta coluna ocorre adsorção de quantidades residuais de MONG presentes, que conferem a cor escura ao glicerol pre-tratado. Obtêm-se um glicerol límpido e quase incolor e o carvão ativado que deve ser substituído ou reativado.

Para dimensionar a coluna foi assumida uma carga de carvão ativada de 300 g por cada litro de solução. Tendo o volume da corrente de entrada calcula-se a massa do carvão necessário.

Assumindo uma densidade de leito de  $500 \text{ kg/m}^3$  indicado na [11], calcula-se o volume de leito incluindo os espaços livres. O volume da coluna é equivalente ao volume do leito de CA. Para o cálculo do diâmetro foi assumida uma razão L/D de 4.

De modo a promover uma dispersão axial adequada do líquido promovendo um escoamento pistão, recomenda-se operação na vertical, embora operação na horizontal normalmente resulta em quedas de pressão menos acentuadas na coluna.

TABELA 5.5: Dimensões e características dos permutadores de calor utilizados.

		Evaporação H <sub>2</sub> O	Evaporação Meoh	Condensador de H <sub>2</sub> O	Condensador de Meoh	Permutador	Camisa de aquecimento
		E-101A	E-101B	E-102	E-103	E-104	V101
Configuração		Multitubular	Multitubular	Double-pipe	Double-pipe	Multitubular	Jacket
Material		CS	SS	CS	SS	SS	CS
Utilidade		VS	VS	AA	AA	AA	VS
Pressão	bar	0,5	0,5	0,5	0,5	1,01	1,01
$T_{entrada}$	C	90	28	110	85	110	40
$T_{saida}$	C	110	80	40	40	40	65
U	W/m <sup>2</sup> C	500	500	1300	900	400	300
Calor trocado	GJ	1,993	4,338	1,9	3,8	0,474	0,372
A	m <sup>2</sup>	54,29	37,34	7,96	28,51	38,693	10,013
Caudal utilidade	kg/s	0,2514	0,5473	6,55	13,14	9,796	0,094
Custo utilidades	€	47,88 €	104,22 €	36,78 €	73,79 €	9,17 €	0,26 €

## 5.4.2 Permutadores

Para a avaliação do custo dos permutadores, foi calculada a área para cada permutador através da equação 5.2.

$$A_{perm} = \frac{Q}{U \Delta T_{ml}} \quad (5.2)$$

O coeficiente global de transferência de calor U foi escolhido para cada caso conforme as heurísticas incluídas na referencia [3]. Os resultados para os permutadores estão indicados na tabela 5.5.

O calor necessário (Q) para os permutadores foi calculada com base nas necessidades energéticas de cada corrente tendo em conta as seguintes formulas para o calor transferido.

No primeiro caso 5.3 trata-se de calor sensível e no segundo 5.4 do calor latente presente nos permutadores com mudança de fase (condensador e evaporador.)

$$Q_{sens} = m \times c_p \times \Delta T \quad (5.3)$$

$$Q_{lat} = m \times \Delta H_{vap} \quad (5.4)$$

As capacidades caloríficas e entalpias de vaporização de cada corrente e dos componentes puros foram estimados com o auxílio do Aspen Plus 8.6. e validados com dados experimentais da literatura [12, 13]

Os custos da utilidade fria é estipulado com base na tarifa atual de fornecimento de água em Portugal [14].

O vapor saturado é produzido internamente na fabrica de biodiesel com auxílio de uma caldeira. O combustível utilizado para produção do vapor é o próprio biodiesel produzido na instalação industrial.

O custo do vapor saturado foi estimado com base na quantidade de biodiesel que é necessário de queimar para produzir a energia requerida pelo processo em termos de

utilidade quente. Na tabela 5.5 são apresentados os custos associados as utilidades para processamento de um lote.

### 5.4.3 Bombas e filtros

TABELA 5.6: Potencia das bombas

		P-101	P-102	P-103	P-104
Configuração		Centrifuga	Centrifuga	Centrifuga	Centrifuga
Tipo de corrente		Líquido com sólidos	Líquido viscoso	Líquido	Líquido
Tempo	s	1200	900	600	2700
Caudal	m <sup>3</sup>	6,21	5,55	3,87	5,58
deltaP	Pa	5,00E+05	1,50E+05	7,00E+04	5,00E+05
Eficiência		0,5	0,5	0,45	0,5
Potencia	kW	5,17	1,85	1,00	2,07

TABELA 5.7: Dimensionamento aproximado dos filtros

		F-101	F-102
Configuração		Filtro de prensa	Filtro de prensa
$masa_{sólidos}$	kg	286	85,5
$\rho_{sólidos}$	kg/m <sup>3</sup>	1585	1161
$V_{sólidos}$	m <sup>3</sup>	0,1808	0,0736
$Espesura_{bolo}$	mm	25	25
$V_{caixa}$	m <sup>3</sup>	0,006	0,0039
$A_{caixa}$	m <sup>2</sup>	0,484	0,288
Nº Caixas		30,1	18,9
$A_{filtro}$	m <sup>2</sup>	14,6	5,4

Para cálculo da potência das bombas principais foi utilizada expressão 5.5, onde  $\delta P$  é a diferença de pressão na bomba,  $Q$  é o caudal da bomba e o  $\eta$  é a eficiência da bomba em percentagem.

$$Potencia_{bomba} = \frac{\Delta P Q_b}{\eta_b} \times 100 \quad (5.5)$$

Foram utilizados os caudais volumétricos estimados pelo Aspen Plus 8.6 e foram arbitrados valores razoáveis para o diferença da pressão nas bombas e um tempo de bombagem de modo a determinar uma potência aproximada para cada bomba. O resultados para as bombas estão indicados na tabela 5.6.

Uma vez que não foram efetuados ensaios específicos de filtração para caracterização do bolo e dos sólidos formados, não é possível efetuar um dimensionamento rigoroso dos filtros de prensa.

De modo a obter uma área aproximada dos filtros, foram utilizados os dados de um filtro de prensa real utilizado industrialmente indicados na [15]. Utilizando os dados padronizados e tendo o volume dos sólidos obtidos é possível determinar a do filtro necessário para uma dada espessura de bolo. Os resultados obtidos foram resumidas na tabela 5.7.

Embora as características finais de cada equipamento possam ser bastante distintas das encontradas neste estudo, estas estimativas preliminares permitem facilmente estimar um custo bastante realista do processo.

## 5.5 Análise financeira

### 5.5.1 Custo de investimento

Tendo os equipamentos mais importantes dimensionados, prossegue-se a estimativa do custo associado a cada equipamento utilizando a metodologia indicada [1]. O custo total associado a cada equipamento é dado pelo custo do módulo ( $C_{bm}$ ) que inclui os custos diretos e indiretos relacionados com a compra, o transporte e a instalação de cada equipamento.

O custo total do módulo é determinado aplicando uma técnica que relaciona o custo total de um módulo específico ( $C_{bm}$ ) com o custo padrão ( $C_{p0}$ ) para cada tipo de equipamento nas condições base, onde as condições base significa o uso de material de construção mais comum (normalmente CS) e operação a pressão ambiente. Para determinar os custos de cada equipamento nas condições base utiliza-se a expressão 5.6 onde o  $A$  é a capacidade característica de cada equipamento e os  $K1$ ,  $K2$  e  $K3$  são dados tabelados em várias fontes da literatura [1, 4].

$$C_{p0} = K1 + K2 \log(A) + K3 [\log(A)]^2 \quad (5.6)$$

Os desvios das condições base em termos de:

- Tipo de equipamento especificado;
- A pressão específica de operação;
- O tipo específico de material de construção;

são contabilizados por utilização de fatores tabelados para cada tipo de situação específica.

$$C_{bm} = C_{p0} \times (B1 + B2 F_p F_m) \quad (5.7)$$

Assim o custo total por módulo é dado pela expressão 5.7, onde o  $C_{p0}$  corresponde ao custo nas condições base,  $B1$  e  $B2$  são parâmetros tabelados para cada tipo de equipamentos,  $F_p$  é um fator dependente da pressão de operação e  $F_m$  é fator que contabiliza pelo tipo de material utilizado.

Todos os parâmetros tabelados utilizados foram retirados do [1] e podem ser consultados nos anexos C.1.

Os custos obtidos utilizando esta metodologia são expressos em dólares do ano 2001 quando os parâmetros tabelados foram calculados. Para atualizar os custos contabilizando o efeito da inflação foi utilizado o índice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) para o ano 2001 (394) e para o ano 2015 (576). O custo atualizado é calculado

pela expressão 5.8, onde 1 refere-se ao tempo onde o custo é conhecido e 2 é o tempo desejado.

$$C_2 = C_1 \times \frac{I_2}{I_1} \quad (5.8)$$

Para conversão de moeda foi assumida uma taxa de câmbio atual de 0.88 €/.\$.

O custo de todo o projeto é estimado pela soma dos custos de todos os módulos sumariados na tabela 5.8.

Obtêm-se assim um investimento necessário em valor de aproximadamente 900 mil euros.

TABELA 5.8: Custo total atualizado para cada equipamento.

Operação	Equipamento	Custo total por módulo
Mistura	V-101	113 371,54 €
Decantador	V-102	262 620,05 €
Evaporação	C-101B	108 624,44 €
Misturador	V-103	74 918,61 €
Adsorção	C-102	29 191,12 €
	Permutadores	
Evaporação H2O	E-101A	92 407,79 €
Condensador de H2O	E-102	15 124,16 €
Condensador de Meoh	E-103	22 137,81 €
Permutador	E-104	66 120,50 €
	Bombas	
	P-101	32 291,65 €
Bombagem	P-102	17 144,25 €
	P-103	16 177,34 €
	P-104	17 417,56 €
	Filtros	
Filtragem	F-101	9 613,38 €
	F-102	15 936,69 €
Total		893 096,89 €

### 5.5.2 Custo de operação

Para poder avaliar economicamente o projeto ao longo do todo tempo de vida é necessário mais informações além do custo de capital.

Existem muitos custos ao longo da operação que pode apresentar um grande impacto na viabilidade económica do processo. Assim é necessário estimar a maior parte dos custo diretamente ou indiretamente relacionados com a operação normal do processo.

O custo de mão de obra foi calculada para um operador a receber 12 €/h durante um turno de 8 horas por dia todos os dias de operação da fábrica (5 dias por semana).

Os custos operacionais são na maior parte derivados dos gastos com a matéria prima, gastos com utilidades e eletricidade, custo de venda, custo de mão obra e outros custo gerais inerentes ao funcionamento da fábrica.

Não foram considerados neste análise os custos associados a manutenção, os custos da energia elétrica, custos financeiros e outros custos menos importantes. O custo total esta calculado como ilustrados na tabela 5.9. Obtêm-se um custo de operação anual de 431 357,87 €.

. O valor total das vendas é também indicado na tabela 5.9.

TABELA 5.9: Custos operacionais reais do processo

Custo com material	314 911,26 €
Tratamento de sólidos	2 721,39 €
Custos de mão de obra	24 000,00 €
Gastos utilidades	68 027,04 €
Custos administrativos	14 465,45 €
Custo de venda	7 232,73 €
<b>Total custos</b>	<b>431 357,87 €</b>
<b>Total receitas</b>	<b>725 994,02 €</b>

### 5.5.3 Avaliação financeira

Na secção anterior verificou-se um saldo operacional positivo ou seja o projeto é economicamente viável. No entanto ainda existem custos financeiros que ainda não foram considerados como a depreciação, as taxas legais, inflação, amortizações etc. Para contabilizar todos os custos e determinar o custo real do projeto ao longo do tempo, elaborou-se uma análise com o cálculo de cash-flow atualizados por um período de operação da instalação de 15 anos.

Também foram calculados os 3 principais indicadores financeiros para avaliação da viabilidade do projeto proposto, Valor Anual Líquido (VAL), Taxa Interna de Rentabilidade (TIR) e o Período de Retorno (PR).

A análise financeira é efetuada calculando os fluxos de valor (*cash-flow*) para cada ano utilizando expressão 5.9.

$$CF = (1 - IRC) \times (V - C) + D - C_{cap} - C_{circ} + VR \quad (5.9)$$

O imposto sobre o rendimento (IRC) foi fixado no valor de 21 % [16]. O V representa o valor anual de vendas. O custo total C foi calculado somando ao custo operacional calculado na secção anterior com o valor anual das depreciações do capital.

O D representa o valor anual da depreciação e VR indica o valor residual final dos equipamentos. Assumiu-se que no final do projeto VR dos equipamentos é equivalente a 10 % do valor total de investimento. Ainda foi admitida uma depreciação constante dos equipamento ao longo do projeto.

O  $C_{cap}$  é equivalente ao custo total dos equipamentos e o  $C_{circ}$  é o custo circulante utilizado no ano de arranque da operação e é recuperado no final do projeto. O  $C_{circ}$  é



avaliado em 10 % do  $C_{cap}$ .

Uma vez que este projeto é para ser incorporado numa fábrica já existente não foram considerados para esta análise os custos de aquisição de terreno.

É importante referir que a análise financeira também contabiliza os efeitos do tempo sobre o poder de compra do dinheiro e como tal para obter estimativas do valor real no presente é necessário atualizar os valores previstos calculados no futuro utilizando a formula 5.10 arbitrando uma taxa de inflação e uma taxa de atualização.

$$CF_{presente} = CF_{futuro} \times \frac{(1 + \alpha)^n}{(1 + i)^n} \quad (5.10)$$

A taxa de atualização representa a percentagem dos ganhos que o investidor, neste caso a própria empresa pretende lucrar com o projeto. Assim quanto maior for a taxa de atualização, mais rentável se torna o investimento inicial.

Neste estudo foi assumida uma taxa de atualização desejada de  $i = 10\%$  e uma taxa de inflação média de  $\alpha = 1\%$ .

Os resultados financeiros obtidos estão resumidos na tabela 5.10. Neste cenário foi assumido que 85 % do investimento inicial foi utilizado no primeiro ano sendo o restante despendido no ano seguinte.

Ainda admite-se que a instalação opera a 75 % da capacidade durante o primeiro ano de operação.

TABELA 5.10: Cálculo do Cash-Flow do projeto por um tempo de vida de 15 anos.

Ano	Capital fixo	Capital circulante	Depreciação	Vendas	Custos	Vencimento líquido	CF anual	CF atualizado	CF cumulativo
0	- 759 132,36 €						- 759 132,36 €	- 759 132,36 €	- 759 132,36 €
1	- 133 964,53 €	- 89 309,69 €					- 223 274,22 €	- 205 006,33 €	- 964 138,69 €
2			61 829,78 €	542 454,48 €	367 849,70 €	89 092,25 €	150 922,03 €	127 236,00 €	- 836 902,69 €
3			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	152 417,43 €	- 684 485,26 €
4			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	139 946,91 €	- 544 538,35 €
5			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	128 496,71 €	- 416 041,64 €
6			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	117 983,34 €	- 298 058,30 €
7			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	108 330,16 €	- 189 728,14 €
8			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	99 466,78 €	- 90 261,36 €
9			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	91 328,59 €	1 067,23 €
10			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	83 856,25 €	84 923,48 €
11			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	76 995,29 €	161 918,77 €
12			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	70 695,67 €	232 614,44 €
13			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	64 911,48 €	297 525,92 €
14			61 829,78 €	723 272,64 €	490 466,26 €	135 071,50 €	196 901,29 €	59 600,54 €	357 126,46 €
15		89 309,69 €		723 272,64 €	490 466,26 €	183 917,03 €	273 226,72 €	98 099,65 €	455 226,10 €

Os resultados tabelados estão ilustrados no gráfico do Cash-Flow cumulativo 5.3.

Foram também calculados os indicadores financeiros indicado na tabela 5.11.

TABELA 5.11: Indicadores para cenários base

PR	9 anos
VAL	455 226,10 €
TIR	17 %

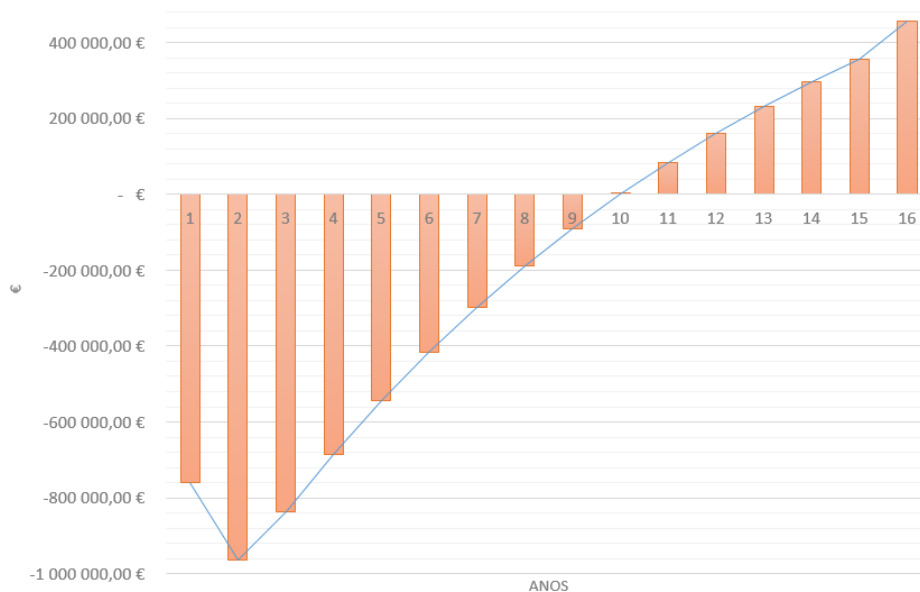


FIGURA 5.3: Cash-Flow acumulado para o cenário base.

O Valor Anual Líquido (VAL) é calculado pela soma de todos os CF atualizados ao longo de todos os anos de operação da planta. Um projeto é viável somente quando o valor do VAL é positivo.

O Período de Retorno (PR) é o número de anos depois do arranque que demora a recuperar o investimento do capital fixo. O PR é uma medida direta da rentabilidade económica e quanto mais curto for o PR mais rentável é o projeto.

A Taxa Interna de Rentabilidade (TIR) é o valor da taxa de atualização ( $i$ ) para qual o VAL do projeto é igual a zero. Quanto maior for o TIR mais apelativo fica o processo para os possíveis investidores.

#### 5.5.4 Análise de sensibilidade

Tendo em vista os resultados da secção anterior se pode admitir que o projeto é viável nesta configuração.

No entanto é muito útil estudar o desempenho económico do projeto no caso de existirem flutuações nalgumas das variáveis importantes do processo.

##### I. Custo do glicerol bruto

Um aspeto muito importante na rentabilidade económica é o custo do glicerol bruto utilizado no processo. No cenário base foi assumido um custo de glicerol bruto de 150 €/ton que é o preço comercial aproximado de glicerol bruto [17].

Nesta secção foram efetuadas simulações para vários custos do glicerol bruto de modo a verificar a janela de rentabilidade do processo. Também foi analisado o cenário da instalação estiver integrada numa fábrica de biodiesel. Neste caso o glicerol bruto obtém-se a custo zero já que é um subproduto do processo principal de produção de biocombustível. Os resultados para estes cenários estão ilustrados na figura 5.4 e os indicadores financeiros estão indicados na tabela 5.12.

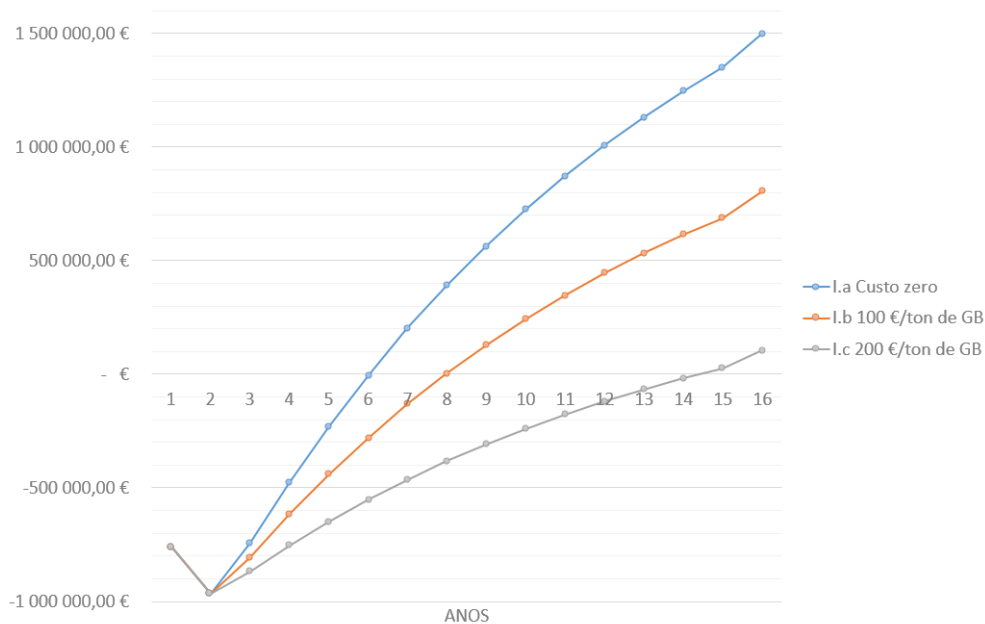


FIGURA 5.4: Cash-Flow acumulado do cenário I para vários preços do glicerol bruto.

TABELA 5.12: Indicadores financeiros para os cenários considerados

Cenário	I.a	I.b	I.c
PR	5	7	12
VAL	1 500 312,38 €	803 588,19 €	106 864,01 €
TIR	28%	21%	12%

Dos dados indicados pode se tirar conclusão que existe sentido operar para custo do glicerol bruto inferior a 200 €/ton, já que para preços superiores o projeto começa a torna-se economicamente desfavorável.

Ainda se pode concluir que no caso do processo integrado numa biorefinaria (cenário I.a), os resultados apresentam valores muito favoráveis, permitindo a empresa recuperar o investimento em apenas 5 anos e ainda acrescenta um valor considerável no lucro total da empresa. Assim para fábricas de biodiesel com produção de glicerol bruto suficiente, é altamente recomendado a instalação do projeto proposto para o tratamento do GB uma vez que permite uma maior valorização que a comercialização direta.

## II. Preço de venda do glicerol purificado

Um análise de sensibilidade similar foi efetuada para determinar o intervalo de preços de venda do glicerol que permite uma operação viável do processo. Esta informação é muito importante já que permite avaliar a variação da margem de lucro com a variação do preço de venda o que é muito importante na altura da comercialização do produto final.

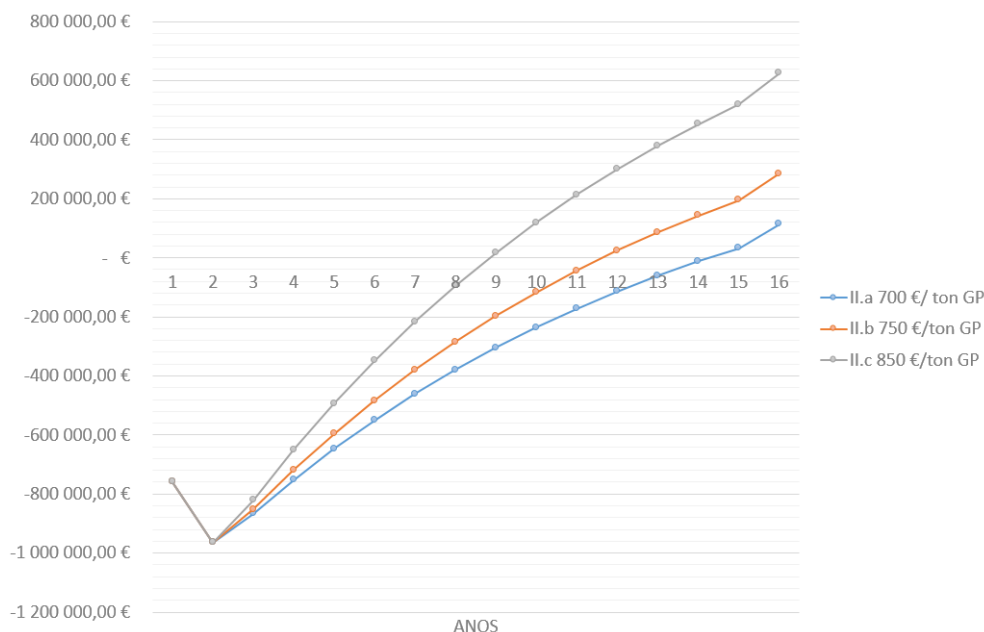


FIGURA 5.5: Cash-Flow acumulado do cenário II para vários preços do glicerol bruto.

TABELA 5.13: Indicadores financeiros para os cenários considerados

Cenário	II.a	II.b	II.c
PR	12	10	8
VAL	113 465,88 €	284 345,99 €	626 106,21 €
TIR	12%	14%	19%

Os dados apresentados na figura 5.5 e na tabela 5.13 indicam claramente que a comercialização do glicerol purificado a um preço abaixo de 750 €/ton diminui significativamente a viabilidade do projeto e comercialização a um preço inferior 700 €/ano não apresenta um investimento viável.

### III. Capacidade de produção

Para estudar o efeito da economia de escala, foi elaborado um estudo de sensibilidade analisando várias capacidades de processamento.

O investimento para capacidade de produção diferente do caso base, foi estimada utilizando a regra das 6 décimas [1] representada pela equação 5.11, onde  $A_1$  é a capacidade na situação base,  $A_2$  é capacidade para qual se pretende estimar o custo e  $n$  é igual a 0,6, para contabilizar a economia de escala.

$$C_2 = C_1 \times \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^n \quad (5.11)$$

O cenário III.a representa a situação de uma micro empresa com capacidade de processamento de 125 ton GB/ano de glicerol a custo zero (produzido internamente) e um projeto que não inclui a operação de descoloração em carvão ativado. A operação nesta escala com a operação de descoloração incluída é inviável devido elevados custos operacionais relacionados com o CA. Assim, para este caso foi considerado operação sem adsorção em CA.

O cenário III.b é calculado para a capacidade base do projeto proposto de 1250 ton GB/ano.

A capacidade base definida para este processo é limitada pela velocidade de operação de decantação (V-102).

Caso a velocidade da decantação seja mais rápida do que esperado, é possível facilmente aumentar a capacidade do processo sem necessidades de novos investimentos ou alterações importantes.

No cenário III.c foi considerada uma empresa de grande dimensão (10 vezes maior que no caso base) que compra glicerol bruto e tem uma capacidade de processamento de 12,5 mil toneladas por ano.

Esta dimensão corresponde a produção anual de glicerol de uma biorefinaria grande como, por exemplo, a fábrica de biodiesel da Prio Energy que apresenta uma produção anual estimada de glicerol bruto de 11.3 mil toneladas de glicerol bruto ao ano [18]. Os resultados para as capacidades estudadas estão indicados na figura 5.6 e na tabela 5.14.

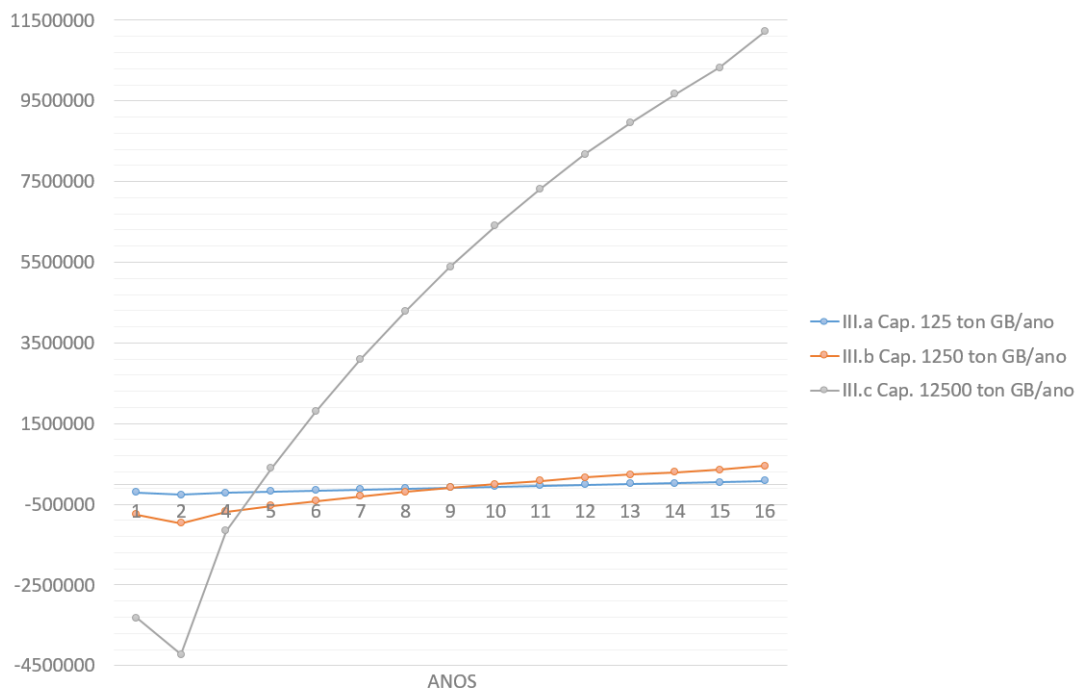


FIGURA 5.6: Cash-Flow acumulado do cenário III para várias capacidades de produção da planta.

Analisando os dados apresentados concluiu-se que embora no caso III.a existe algum lucro, este é muito insignificante apresentando um VAL bastante baixo que pode ser insuficiente para justificar todo trabalho necessário para implementação do projeto.

TABELA 5.14: Indicadores financeiros

Cenário	III.a	III.b	III.c
PR	11	9	4
VAL	78 033,60 €	455 226,10 €	11 224 259,93 €
TIR	9%	17%	38%

Por outro lado foi observado que para uma grande capacidade de produção, cenário III.c, O projeto é muito favorável permitindo recuperar o investimento em apenas 4 anos e obter um VAL de aproximadamente 11 milhões de euros. Entre todos os cenários avaliados, o cenário III.c é o mais favorável e permite obter um elevado lucro sendo um uma oportunidade de investimento muito apelativa especialmente para as grandes fábricas de biodiesel.

Como se pode observar o caso base (III.b) também apresenta uma operação economicamente favorável, no entanto é muito menos favorável de que operar a uma escala 10 vezes maior (III.c), tendo neste caso um lucro final de cerca 25 vezes maior.

#### IV. Operação sem Adsorção em CA

Como se pode observar da tabela 5.2, a descoloração com carvão ativado apresenta um custo operacional muito elevado e tem um grande impacto na viabilidade do processo.

Assim é importante avaliar financeiramente o projeto num configuração sem a adsorção em CA, já que esta operação não é muito importante para a pureza final do glicerol obtido e pode ser evitada.

Para este caso foi efetuada uma análise para determinar o preço mínimo de venda do glicerol purificado para qual existe margem de lucro. Esta informação é útil para estabelecer os limites de rentabilidade nas negociações de preços com potenciais clientes.

TABELA 5.15: Indicadores financeiros

Cenário	IV.a	IV.b	IV.c
PR	11	8	7
VAL	166 346,94 €	508 107,17 €	849 867,39 €
TIR	13%	17%	22%

Após analisar o gráfico 5.7 e a tabela 5.15 foi concluído que para operar em condições de viabilidade económica o preço de comercialização do glicerol produzido (sem a descoloração) não pode ser inferior a 600 €/ton.

Para valores inferiores a 600 € o projeto torna-se desfavorável, para ser considerado uma boa oportunidade de investimento.

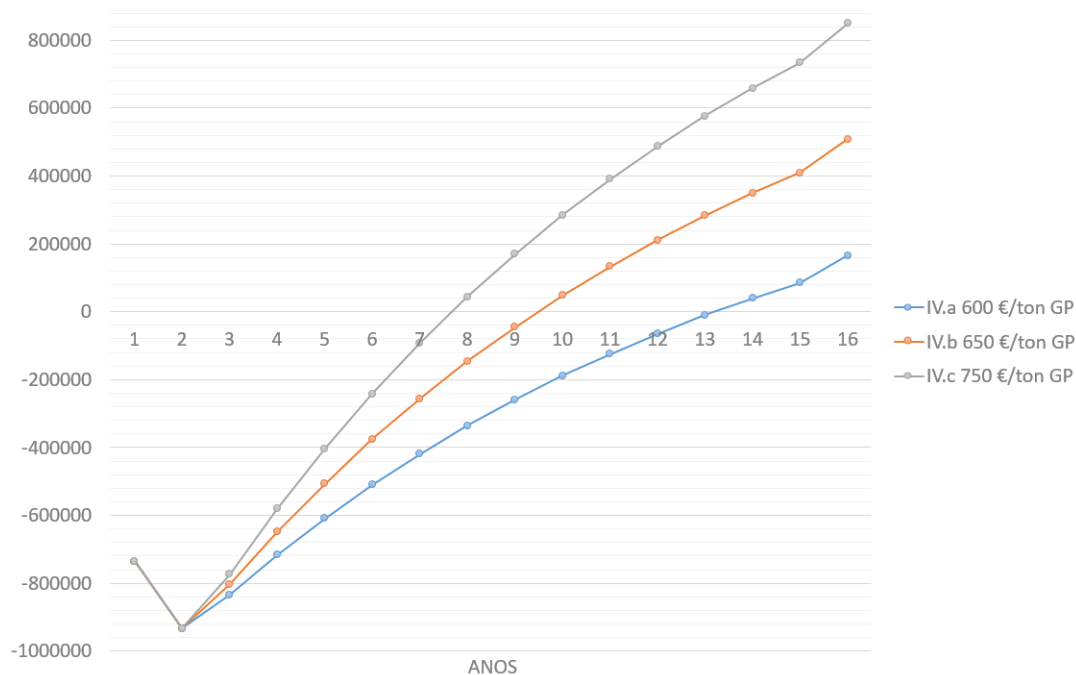


FIGURA 5.7: Cash-Flow acumulado do cenário IV para vários preços do glicerol bruto.

No entanto, se o preço de comercialização do glicerol for acima dos 650 €/ton o projeto fica muito apelativo para os potenciais investidores já que permite um ganho razoável a longo prazo.

Assim, conclui-se que que a operação de descoloração em carvão ativado não é essencial para rentabilidade do projeto, alias quando comparado ao caso base esta configuração permite obter o ganho económico mesmo baixando significativamente o preço de venda do produto final.

A operação sem CA é preferida caso o glicerol produzido venha a ser utilizado em aplicações onde a cor do glicerol não é um fator importante, como é o caso dos processos biológicos.

Nos processos biológicos e alguns processos químicos discutidos no capítulo 2 o fator mais importante é a pureza do glicerol sendo que a cor do glicerol na maior parte dos processo biológicos não tem grande influencia.

## Bibliografia

- [1] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting e J. A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, 3ª ed. Boston, MA: Pearson Education, Inc, 2009.
- [2] R. Manosak, S. Limpattayanate e M. Hunsom, «Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, nº 1, pp. 92–99, 2011.
- [3] R. K. Sinnott, *Chemical Engineering Design*, 4ª ed., sér. Coulson and Richardson's Chemical Engineering. Oxford MA: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, vol. 6.

- [4] W. D. Seider, J. D. Seader e D. R. Lewin, *Product and Process Design Principles*, 2ª ed. John Wiley e Sons, Inc., 2003.

## Netgrafia

- [5] G. Wang. (2016). High purity refined glycerin 99.5 %, endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/prices-transparent-pure-organic-refined-glycerine\\_2004731610.html?spm=a2700.7724838.30.162.pNy1EL](http://www.alibaba.com/product-detail/prices-transparent-pure-organic-refined-glycerine_2004731610.html?spm=a2700.7724838.30.162.pNy1EL) (acedido em 21/02/2016).
- [6] O. Li. (2016). High quality pharmaceutical grade glycerine, endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-Pharmaceutical-Grade-Cosmetic-Grade\\_60406330935.html?spm=a2700.7724838.30.189.pNy1EL](http://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-Pharmaceutical-Grade-Cosmetic-Grade_60406330935.html?spm=a2700.7724838.30.189.pNy1EL) (acedido em 21/02/2016).
- [7] C. Zheng. (2016). Refined and crude glycerol manufacturer with low price, endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/Refined-Crude-Glycerine-manufacturer-with-low\\_60237482343.html?spm=a2700.7724838.30.109.Pu0Voo](http://www.alibaba.com/product-detail/Refined-Crude-Glycerine-manufacturer-with-low_60237482343.html?spm=a2700.7724838.30.109.Pu0Voo) (acedido em 21/02/2016).
- [8] T. Hasan. (2016). Cpo (high ffa content for biodiesel production), endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/CPO-High-FFA-Content-for-Biodiesel\\_50026533162.html?spm=a2700.7724838.0.0.mQRuy1](http://www.alibaba.com/product-detail/CPO-High-FFA-Content-for-Biodiesel_50026533162.html?spm=a2700.7724838.0.0.mQRuy1) (acedido em 11/03/2016).
- [9] C. Liu. (2016). Astm b 163 hastelloy pipes, endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/ASTM-B-163-hastelloy-pipes\\_1076359737.html?spm=a2700.7724838.30.50.XYfeH7&s=p](http://www.alibaba.com/product-detail/ASTM-B-163-hastelloy-pipes_1076359737.html?spm=a2700.7724838.30.50.XYfeH7&s=p) (acedido em 21/02/2016).
- [10] P. Li. (2016). Astm b622 hastelloy c276 uns n10276 plate/sheet price, endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/ASTM-B622-Hastelloy-C276-UNS-N10276\\_60371790154.html?spm=a2700.7724857.29.1.reWboM&s=p](http://www.alibaba.com/product-detail/ASTM-B622-Hastelloy-C276-UNS-N10276_60371790154.html?spm=a2700.7724857.29.1.reWboM&s=p) (acedido em 21/02/2016).
- [11] Desotec. (2015). Activated carbon density, endereço: <http://www.desotec.com/activated-carbon/properties/density/> (acedido em 21/02/2016).
- [12] G. D. Central. (2010). Thermophysical properties: Methanol, endereço: [https://www.thermalfluidscentral.org/encyclopedia/index.php/Thermophysical\\_Properties:\\_Methanol](https://www.thermalfluidscentral.org/encyclopedia/index.php/Thermophysical_Properties:_Methanol) (acedido em 21/02/2016).
- [13] T. engineering Toolbox. (2016). Water - thermal properties, endereço: [http://www.engineeringtoolbox.com/water-thermal-properties-d\\_162.html](http://www.engineeringtoolbox.com/water-thermal-properties-d_162.html) (acedido em 21/02/2016).
- [14] E. P. de Águas Livres. (2015). Preços de venda de água, endereço: [http://www.epal.pt/EPAL/docs/default-source/default-document-library/folheto\\_pre%C3%83%C2%A7os\\_venda\\_agua2015.pdf?sfvrsn=4](http://www.epal.pt/EPAL/docs/default-source/default-document-library/folheto_pre%C3%83%C2%A7os_venda_agua2015.pdf?sfvrsn=4) (acedido em 21/02/2016).
- [15] D. of Defense USA. (2003). Army plate and frame filter press, endereço: [https://www.wbdg.org/ccb/DOD/UFC/INACTIVE/ufc\\_3\\_280\\_03.pdf](https://www.wbdg.org/ccb/DOD/UFC/INACTIVE/ufc_3_280_03.pdf) (acedido em 21/02/2016).
- [16] AICEP. (2016). Sistema fiscal, endereço: <http://www.portugalglobal.pt/PT/InvestirPortugal/Sistema%20Fiscal/Paginas/PrincipaisImpostosPortugal.aspx> (acedido em 21/02/2016).



- 
- [17] D. Georganas. (2016). Glycerine byproduct from biodiesel, endereço: [http://www.alibaba.com/product-detail/Glycerine-byproduct-from-biodiesel\\_50006504782.html?spm=a2700.7724838.0.0.4JQZqq](http://www.alibaba.com/product-detail/Glycerine-byproduct-from-biodiesel_50006504782.html?spm=a2700.7724838.0.0.4JQZqq) (acedido em 11/03/2016).
- [18] P. Energy. (2015). Fábrica de biodiesel, endereço: <http://www.prioenergy.com/a-prio-energy/fabrica-biodiesel/> (acedido em 21/02/2016).



## Capítulo 6

# Conclusão

Com o presente trabalho, foi estudado ao pormenor os aspetos relevantes do glicerol bruto subproduto da produção do biodiesel. Após breve análise do mercado do biodiesel e do glicerol conclui-se que devido a vários fatores os mercados devem crescer significativamente nos anos que se seguem, o que apresenta boas oportunidades de negócio para empresas. Discutiu-se a questão da sobreprodução do glicerol e a influência desta no preço. Foi analisada a dificuldade em valorização do glicerol bruto pelos pequenos e médios produtores de biodiesel que não têm meios para tratar o próprio glicerol bruto.

De modo a resolver o problema da sobreprodução, vários estudos foram analisados e algumas das tecnologias mais promissoras de purificação, processamento ou valorização foram discutidas. Conclui-se que devido a sua química versátil, o glicerol apresenta enormes potencialidades em todas as áreas e como tal, com um pequeno esforço pode ser facilmente acomodado na indústria para corresponder a produção crescente dos últimos anos.

Após deliberação sobre informação angariada, optou-se por testar o desempenho de uma sequência de separações físico-químicas já que estes métodos são mais fáceis de implementar especialmente a pequena escala.

Ao longo deste trabalho foi desenvolvido um processo de separação baseado na literatura mas com modificações importantes que permitem maximizar o desempenho das operações. Todos os passos laboratoriais efetuados foram analisados e resumidos com indicações detalhadas dos ensaios efetuados.

Os métodos de análise utilizados para análise de teor de glicerol apresenta resultados satisfatórios, comparados por TGA e outras técnicas.

Os ensaios laboratoriais permitiram obter glicerol praticamente incolor de alta pureza de até 95 %, com poucos contaminantes como sais inorgânicos dissolvidos, metanol e água.

Observou-se uma remoção praticamente completa dos AGL e óleos após etapa de acidificação tanto para o ácido sulfúrico como para ácido fosfórico. Também notou-se que a concentração de água influencia significativamente na capacidade de precipitação dos sólidos, sendo necessária a utilização de soluções ácidas concentradas.

Relativamente a concentração dos sólidos este método não permite remoção de maior parte dos sólidos dissolvidos, precipitando até aproximadamente 40 % dos sólidos presentes.

Foi observado que utilizando ácido sulfúrico obtêm-se purezas superiores sendo esta a opção mais barata e simples. No caso da utilização de ácido fosfórico observou-se uma maior quantidade de sólidos precipitados que podem ser comercializados como

fertilizante, mas devido ao custo elevado do ácido fosfórico este método não apresenta grande interesse económico.

De modo a avaliar os custos de implementação e operação do processo proposto no laboratório, foram utilizados os resultados obtidos e projetado um processo descontínuo para purificação do glicerol bruto.

O processo obtido apresenta resultados economicamente favoráveis, o que permite justificar a implementação do processo. Pela análise da sensibilidade também foi possível identificar as condições do mercado mais favoráveis para o negócio.

Ainda foi concluído que para capacidade 10 vezes maiores o lucro estimado de uma planta industrial é 25 vezes maior, o que indica uma boa capacidade de *scale-up* do processo proposto.

Foi também observado que operação do processo sem a etapa de adsorção em CA pode-se resultar em poupanças significativas, aumentando para quase o dobro o lucro obtido.

Tendo em conta todos os aspetos discutidos neste estudo, prova-se que um processo industrial baseado em separações físicas e químicas para purificação do glicerol bruto é economicamente viável não só para as grandes empresas, mas também para pequenas e médias empresas apresentando especial interesse para empresas do setor de biodiesel.

## Apêndice A

# Resultados e ensaios laboratoriais

### A.1 Preparação das soluções

TABELA A.1: Preparação de soluções

	KOH	NaOH	H3PO4	H2SO4
Conc (M)	12,00	12,00	3,00	3,00
Purity (w/w)	1,00	0,98	0,85	0,96
PM (g/mol)	56,11	40,00	98,00	98,08
Conc (g/l)	673,32	489,80	345,88	306,50
Volume balão (l)	0,25	0,1	0,5	0,10
Massa(g)	168,33	48,97959	173,04	30,35

### A.2 Densidade de amostras

TABELA A.2: Resultados para medições de densidade das amostras de fase organica (OP), fase de glicerol (GP) e do glicerol bruto (GB)

	m pic.	m pic. water	m pic. sample	V pic.	density sample		Descrição
	g	g	g	ml	g/ml	kg/m3	
1	33,07	84,05	78,83	51,59	0,8869	886,9	OP H3PO4 pH 3,5
2	35,11	84,39	79,441	49,88	0,8889	888,9	OP pH 5
3	34,44	84,05	78,836	50,21	0,8843	884,3	OP H2SO4 pH 3,5
4	37,50	85,92	80,887	49,01	0,8854	885,4	OP pH 5
5	35,64	83,24	96,669	48,18	1,2668	1266,8	GP H3PO4 pH 3,5
6	37,29	86,18	99,725	49,48	1,2618	1261,8	GP pH 5
7	32,13	82,5	93,006	50,97	1,1942	1194,2	GP H2SO4 pH 3,5
8	36,41	86,01	96	50,20	1,1871	1187,1	GP pH 5
9	36,92	86,3	96,033	49,98	1,1829	1182,9	Acid. GP H2SO4 pH 5
10	34,71	83,8497	87,048	49,73	1,0524	1052,4	GB homogeinizado

### A.3 Calibração dos métodos

TABELA A.3: Calibração para o método de análise química do teor de glicerol

Teste de teor de glicerol							
	% glicerol real	Ensaio	m amostra	V NaOH	% glicerol teste	Média	Diferença
	%		g	ml	%		%
B1		Branco 1	0	5,7	0,00%		
B2		Branco 2	0	5,8	0,00%		
		A	2,0459	50,1	24,98%		
		B	2,165	49,8	23,45%		
		C	2,01	50,8	25,83%		
I	20,08%	D	2,0386	48,2	24,00%	24,57%	4,49%
		E	2,071	48,5	23,79%		
		A	1,096	50,2	46,74%		
		B	1,019	47,3	47,00%		
		C	1,015	46,8	46,62%		
II	40,16%	D	1,006	46,6	46,81%	46,79%	6,64%
		E	1,0279	47,4	46,70%		
		A	0,7834	52,7	69,07%		
		B	0,7722	52,6	69,92%		
		C	0,7789	52,9	69,76%		
III	60,12%	D	0,7735	52,8	70,10%	69,71%	9,59%
		E	0,7755	53	70,22%		
		A	0,5019	48,8	98,86%		
		B	0,5015	49,2	99,86%		
		C	0,5038	48,3	97,35%		
IV	85,39%	D	0,5035	49,3	99,69%	98,94%	13,55%
		E	0,50054	48,3	97,98%		
		A	0,5024	56	115,26%		
		B	0,4995	56,1	116,16%		
		C	0,5012	56,4	116,46%		
V	99,50%	D	0,5039	56	114,92%	115,96%	16,46%
		E	0,5031	56,5	116,25%		

TABELA A.4: Calibração do aparelho Karl-Fischer para medição de teor da água

Teste	Ensaio	massa inicio	massa final	massa sample	% H2O (m/m)	Média	desvio padrão
0,00%	A	12,4760	12,4530	0,0230	0,12	0,09%	0,06245
	B	12,4530	12,4270	0,0260	0,02		
	C	12,4280	12,3970	0,0310	0,05		
	D	12,3796	12,3540	0,0256	0,18		
	E	12,3541	12,3281	0,0260	0,08		
10,04%	A	6,8893	6,8642	0,0251	9,03	9,63%	0,698999
	B	6,7372	6,6891	0,0481	10,05		
	C	6,6892	6,6647	0,0245	8,93		
	D	6,6646	6,6340	0,0306	10,59		
	E	6,6047	6,5819	0,0228	9,55		
20,07%	A	10,6408	10,6088	0,0320	20,21	20,32%	0,453431
	B	10,6090	10,5840	0,0250	19,77		
	C	10,5841	10,5496	0,0345	20,57		
	D	10,5496	10,5226	0,0270	20,10		
	E	10,5036	10,4742	0,0294	20,95		
30,04%	A	11,1590	11,1384	0,0206	31,87	30,74%	1,028066
	B	11,1385	11,1163	0,0222	29,11		
	C	11,1163	11,0879	0,0284	30,57		
	D	11,0881	11,0596	0,0285	31,21		
	E	11,0493	11,0314	0,0179	30,95		
40,01%	A	10,7590	10,7469	0,0121	39,30	40,21%	0,640586
	B	10,6800	10,6554	0,0246	40,67		
	C	10,6554	10,6324	0,0230	39,87		
	D	10,6326	10,6046	0,0280	40,90		
	E	10,5930	10,5650	0,0280	40,31		

## A.4 Ensaios de acidificação

TABELA A.5: Ensaios de acidificação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 M

pH	Ensaio	$V_{amostra}$	$m_{amostra}$	$pH_{inicial}$	$pH_{final}$	$V_{acido}$	Temperatura	tempo	$m_{total}$
		ml	g			ml	°C	min	g
2,5	A	40		9,03	2,5	12,3			
	B	25		8,86	2,3	8,9	72		
3	A	30		9,18	2,8	9	74		
	B	27		9,1	2,9	8,2	73		
4	A	35		9	4,1	9,4	71		
	B	25		9,3	4	7,4	73		
1	A	100	104,4	9,5	1,1	16,2	78	23	107,3
	B	95	98,9	9,3	1,02	15,4	71	13	102,2
2,5	A	94	98,9	9,4	2,45	13,5	68	17	104,1
	B	95	98,0	9,6	2,43	13,3	74	52	99,9
4	A	94	98,7	9,4	3,6	12,8	78	13	101,6
	B	95	98,6	9,5	3,9	13,4	74	20	104,5
1	A	95	93,7	10,2	1,01	17,1	66		107,0
	B	95	92,1	9,55	1,06	21	75	16	114,5
2,5	A	95	93,9	10,19	2,51	14,9	64	24	101,8
	B	95	95,0	9,8	2,37	13,4	59	16	99,0
4	A	95	95,3	10,31	3,99	13,4	60	17	105,4
	B	95	94,5	9,56	3,91	12,7	69	16	100,1
2	A	95	90,4	9,6	2,0	14,8	65	12	106,0
	B	95	91,8	9,6	2,0	15	68	7	98,5
3,5	A	95	92,7	9,7	3,5	13	67	10	94,6
	B	95	91,4	9,6	3,5	13,1	71	14	98,2
5	A	95	92,0	9,7	5,0	12,4	74	10	98,2
	B	95	93,2	9,6	5,1	12,4	72	18	92,2
3,5	A		510,0	9,5	4,8	73,5	70		
	B		234,6	9,2	3,5	34,7	73		263,5
	A		234,6	9,2	3,5	34,7	73		263,5
	B		248,3	9,4	4,8	35	73		281,1
5	A		248,3	9,4	4,8	35	73		281,1
	B		31,0	8,5	2,47	4,6			34,6
1			28,1	8,90	1,01	4,70			31,2
2,5	A	50	48,8	9,5	2,3	7,5	67		56,5
	B	300	317,8	9,6	3,5	46,2	70		364,4



TABELA A.6: Ensaios de acidificação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 M

pH	Ensaio	$m_{amostra}$	$pH_{inicial}$	$pH_{final}$	$V_{acido}$	Temperatura	tempo	$m_{total}$
		g			ml	°C	min	g
1,0	A	92,5	9,6	1,0	8,8	64	12	98,4
	B	93,2	9,6	1,0	8,4	71	8	101,2
2,5	A	94,0	9,6	1,7	8,0	61	20	100,5
	B	92,5	9,6	2,4	7,7	63	16	
4,0	A	94,9	9,6	3,8	7,1	63	13	100,9
	B	94,0	9,6	3,8	6,8	64	10	98,3
1,0	A	93,6	9,4	1,0	9,3	65	23	100,5
	B	94,7	9,5	1,0	9,1	71	11	101,6
2,5	A	95,9	9,5	2,4	8,5	72	15	105,2
	B	94,1	9,5	2,5	8,7	73	13	106,3
4,0	A	93,8	9,5	4,1	7,6	64	27	102,0
	B	97,4	9,5	4,1	7,5	76	31	100,8
1,0	A	90,7	9,4	1,0	13,7	69	20	103,9
	B	91,9	9,4	1,0	13,5	73	15	105,2
2,5	A	91,0	9,4	2,6	12,0	70	12	103,2
	B	93,0	9,5	2,4	12,2	69	18	104,3
4,0	A	89,6	9,4	3,9	11,6	74	25	101,8
	B	92,8	9,4	3,6	11,9	72	15	104,2

TABELA A.7: Ensaios de acidificação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 %

pH	Ensaio	$m_{amostra}$	$pH_{inicial}$	$pH_{final}$	$V_{acido}$	Temperatura	tempo	$m_{total}$
		g			ml	° C	min	g
1	A	86,7	9,4	0,8	8,5	74	20	93,7
	B	85,6	9,3	0,9	7,9	72	20	94,2
2,5	A	87,5	9,3	2	5,6	75	25	87,6
	B	86,3	9,3	2,4	5	73	15	88,7
4	A	85,1	9,4	3,7	4,8	69	13	84,5
	B	85,9	9,4	3,9	4,5	77	10	90,3
1	A	89,0	9,5	1	8,2	73	13	98,1
	B	90,0	9,4	0,9	8,2	72	20	100,4
2,5	A	91,4	9,3	2,5	5,4	80	10	95,9
	B	89,7	9,4	2,4	5,1	71	15	94,2
4	A	89,9	9,3	3,6	4,7	72	13	92,7
	B	89,2	9,3	4	4,6	72	13	91,5
1	A	93,1	9,58	1,12	9,5	63	27	104,6
	B	92,8	9,55	1,09	8,7	80	23	99,1
2,5	A	93,4	9,59	2,37	6	60	15	113,4
	B	104,7	9,57	2,3	6,3	64	13	99,6
4	A	93,7	9,58	3,71	5,3	59	13	97,8
	B	94,7	9,58	3,95	5,3	64	16	98,7
2	A	89,2	9,6	1,94	9,2	63	30	108,3
	B	91,5	9,51	2	9	70	30	103,8
3,5	A	91,4	9,52	3,34	5,9	78	30	99,3
	B	93,0	9,47	3,29	6,1	82	20	111,7
5	A	92,6	9,6	5,01	5,1	75	40	97,8
	B	92,7	9,49	4,94	4,6	78	17	98,1
5	A	492,5	9,51	4,95	29,5	75		
	I	235,0	9	4,8	12,4	65		247,3
3,5		250,5	9,2	3,5	17,6	67	15	275,4
	5	239,1	9,2	4,9	14,1	72		256,5
2	I	238,5	9,2	1,9	18,0		75	75,5
	II	241,1	8,8	2,0	14,2		70	58,9
6	III	242,2	9,3	1,9	16,8		75	69,4
		88,6	9,5	5,6	22,3	72		101,4

## A.5 Ensaios de neutralização

TABELA A.8: Ensaios de neutralização KOH 12 M das amostras acidificadas com ácido sulfúrico

pH	Ensaio	$m_{amostra}$	$pH_{inicial}$	$pH_{final}$	$V_{base}$	Temperatura	tempo	$m_{total}$
		g			ml	°C	min	g
1	A	57,4	0,9	8,1	1,4	60	13	56,1
	B	55,0	1,0	6,7	1,4	59	-	55,3
2,5	A	58,4	2,7	6,8	0,4	59	37	55,7
	B	57,1	2,7	6,8	0,4	58	9	56,7
4	A	61,5	4,1	6,6	0,3	55	17	59,5
	B	61,2	4,3	6,9	0,3	59	13	60,5
5		290,0	4,7	7,4	1,7	49		241,0
	II	132,0	4,8	8,1	0,8	60		131,7

TABELA A.9: Ensaios de neutralização com NaOH 12 M das amostras acidificadas com ácido sulfúrico

pH	Ensaio	$m_{amostra}$	$pH_{inicial}$	$pH_{final}$	$V_{base}$	Temperatura	tempo	$m_{total}$
		g			ml	°C	min	g
1	A	38,7	1,0	10,0	2,0	50	16	40,3
	B	56,9	0,6	7,4	3,4	45	10	60,2
2,5	A	45,0	1,8	6,7	0,6	40	5	45,7
	B	20,0	2,3	6,2	0,2	38	10	-
4	A	42,6	4,0	7,4	0,2	39	10	42,4
	B	23,6	4,1	7,0	0,1	38	7	23,9
2	A	59,5	1,6	7,0	0,9	30	10	60,2
	B	-	1,5	6,9	1,1	30	15	65,3
3,5	A	-	3,3	7,0	0,3	35	4	40,4
	B	-	3,3	7,1	0,3	30	8	43,8
		135,1	3,0	7,6	1,0	50	4	134,9
		144,0	4,9	7,2	0,6	48	8	143,7
5	A	-	5,2	7,2	0,1	35	6	25,4
	B	-	5,1	6,8	0,1	35	10	39,8
	II	132,0	4,8	8,1	0,8	60		131,7

TABELA A.10: Ensaios de neutralização com KOH 12 M das amostras acidificadas com ácido fosfórico

pH	Ensaio	$m_{amostra}$	$pH_{inicial}$	$pH_{final}$	$V_{base}$	Temperatura	$m_{total}$
		g			ml	°C	g
2,5	A	18,8	2,5	7,0	1,8	45	-
	B	-	2,8	7,0	1,9	70	18,6
3,0	A	128,1	2,4	7,1	14,8	67	25,3
	B	19,8	3,1	6,9	1,5	74	24,2
4,0	A	17,6	2,9	7,0	1,6	74	24,9
	B	18,4	4,0	7,0	1,3	69	24,5
2,0		18,1	4,3	7,5	1,4	73	241,0
		130,2	1,7	6,9	24,3	70	
5,0		133,0	2,1	7,0	18,4	75	
		228,7	5,2	7,1	9,9	49	

TABELA A.11: Ensaios de neutralização com NaOH 12 M das amostras acidificadas com ácido fosfórico

pH	Ensaio	$m_{amostra}$	$pH_{inicial}$	$pH_{final}$	$V_{base}$	Temperatura	$m_{total}$
		g			ml	°C	min g
2	B	51,0	1,9	7,1	10,1	57	20 63,7
	A	-	1,8	7	9,5	34	17 59,1
3,5		123,2	3,2	7,1	11,1	50	10 136,0
	A	-	3,3	7,2	2,3	30	4 38,8
	B	42,5	3,3	7,1	2,5	50	10 45,1
	B	47,0	5,5	7,1	2,3	41	11 47,4
5		104,4	4,8	7,4	5,7	50	15 111,4
	I	110,2	5,3	7,4	6,4	72	117,2
	A	-	5,2	7,2	1,7	35	8 38,8

## A.6 Frações volumétricas das fases

TABELA A.12: Frações volumétricas das fases obtidos nos ensaios de acidificação com ácido sulfúrico

pH	Fase sólida	Fase de glicerol	Fase intermédia	Fase orgânica
1	13,6%	29,6%	1,2%	55,6%
	13,3%	31,8%	1,7%	53,2%
	4,7%	46,8%	1,8%	46,8%
2	6,1%	47,8%	1,1%	45,0%
	16,4%	33,3%	3,5%	46,8%
	20,2%	35,3%	0,0%	44,5%
2,5	13,0%	33,1%	0,6%	53,3%
	12,3%	33,3%	1,2%	53,2%
	6,7%	43,9%	0,6%	48,8%
3,5	9,5%	36,7%	3,8%	50,0%
	4,8%	32,7%	60,6%	1,8%
	6,1%	32,1%	60,6%	1,2%
4	10,18%	39,8%	2,2%	47,8%
	14,75%	38,9%	0,0%	46,3%
	11,6%	34,1%	0,6%	53,8%
5	10,5%	36,3%	0,6%	52,6%
	0,6%	35,6%	0,0%	63,8%
	0,6%	31,9%	0,0%	67,5%
5	5,0%	34,2%	51,6%	9,3%
	4,8%	17,0%	78,2%	0,0%
	17,6%	35,9%	0,0%	46,5%
5	17,4%	36,1%	0,0%	46,5%
	15,1%	36,6%	0,4%	47,9%
	16,0%	37,8%	0,4%	45,8%
5	10,1%	43,7%	0,0%	46,2%

TABELA A.13: Frações volumétricas das fases obtidos nos ensaios de acidificação com ácido fosfórico

pH	Fase sólida	Fase de glicerol	Fase intermédia	Fase orgânica
1	4,7%	38,3%	0,7%	56,4%
	5,3%	38,0%	0,7%	56,0%
	3,5%	35,5%	2,1%	58,9%
	5,6%	40,1%	0,0%	54,2%
	7,6%	33,3%	0,7%	58,3%
2,5	7,7%	33,6%	0,7%	58,0%
	10,3%	28,8%	0,0%	60,9%
	11,1%	26,1%	2,0%	60,8%
2	3,9%	43,8%	9,2%	43,1%
3,5	10,6%	36,4%	4,0%	49,0%
	10,1%	38,2%	0,0%	51,8%
	12,4%	27,0%	0,7%	59,9%
4	13,7%	27,4%	0,7%	58,2%
	11,3%	26,1%	2,1%	60,6%
	11,3%	26,8%	1,4%	60,6%
5	9,5%	36,5%	40,5%	13,5%
	17,8%	28,4%	0,5%	53,4%
	19,0%	29,2%	0,4%	51,3%

## A.7 Resultados para ensaios de extração com solvente

TABELA A.14: Ensaios de ELL para solventes polares e apolares

Ensaio	Solvente	Razão Sol./GP (V/V)	m GP	m Solvente	m sólidos	Solvente recuperado
		ml/ml	g	g	humido	g
I-A	propanol	15/30	35,094	11,766	1,7085	10,875
I-B		60/30	35,689	39,289	3,579	33,946
II-A	Dietil-éter	15/30	35,623	10,193	-	-
II-B		60/30	34,905	37,16	-	-

TABELA A.15: Ensaios de comparação para dois solventes polares

Ensaio	Solvente	Razão Sol./GP (V/V)	m GP	m Solvente	m solidos	
		ml/ml	g	g	humido	seco
I-A	Metanol	15/30	36,54	11,85	1,598	0,613
I-B		60/30	36,58	47,4	1,771	1,237
II-A	Propanol	15/30	36,1	11,775	1,154	0,547
II-B		60/30	33,72	47,4	1,657	1,335

Recuperação de solvente por ebulição a pressão atmosférica						
Ensaio	m GP+Sol.	T inicial	T final	tempo	m GP	m Sol
	g	°C		h	g	
I-A	37,933	75	100	1	-	7,074
I-B	62,05	75	100	4	32,42	29,32
II-A	37,615	82	98	1,3	-	6,555
II-B	55,302	83	93	5	-	24,376

TABELA A.16: Ensaios de ELL com metanol das amostras acidificadas com ácido fosfórico

Ensaio	Solvente	Razão Sol./GP (V/V)	m. GP	m. Solvente	m. sólidos	
		ml/ml	g	g	g	%
I-A	Metanol	20/30	37,36	15,8	1,65	4,4%
I-B		60/30	39,5	47,4	1,9672	5,0%
I-C		90/30	40,05	71,1	2,3316	5,8%

Recuperação de solvente por ebulição em vácuo parcial de -0,4- 0,5 bar

Ensaio	m GP+Sol.	T inicial	T final	tempo	V Sol	m Sol
	g	°C		min	g	
I-A	43,55	60	70	40	15	11,06
I-B	70,33	60	70	40	45	34,67
I-C	101,07	60	70	40	78	61,62

TABELA A.17: Ensaios de ELL com metanol das amostras acidificadas com ácido sulfúrico

Ensaio	Solvente	Razão Sol./GP (V/V)	m. GP	m. Solvente	m. solidos	
		ml/ml	g	g	g	%
I-A	Metanol	20/30	37,36	15,8	1,65	4,4%
I-B		60/30	39,5	47,4	1,9672	5,0%
I-C		90/30	40,05	71,1	2,3316	5,8%

Recuperação de solvente por ebulição em vácuo parcial de -0,4- 0,5 bar

Ensaio	m GP+Sol.	T inicial	T final	tempo	V Sol	m Sol
	g	°C		min	g	
I-A	43,55	60	70	40	15	11,06
I-B	70,33	60	70	40	45	34,67
I-C	101,07	60	70	40	78	61,62



## A.8 Resultados do teor da água

TABELA A.18: Teor de água em fase de glicerol acidificado com ácido sulfúrico

Teste	Ensaio	Massa início	Massa final	Massa amostra	% H2O (m/m)	Média	Desvio padrão
			g			%	
pH=2	A	10,4580	10,4377	0,0203	22,05	22,73	0,53
	B	10,4171	10,3913	0,0258	22,64		
	C	10,3913	10,3732	0,0181	22,94		
	D	10,3732	10,3536	0,0196	23,30		
pH=3,5	A	7,7880	7,7617	0,0263	21,44	20,92	0,53
	B	7,7616	7,7429	0,0187	21,27		
	C	7,7430	7,7117	0,0313	20,33		
	D	7,7117	7,6834	0,0283	20,62		
pH=5	A	9,6814	9,6643	0,0171	19,53	19,30	0,50
	B	9,6643	9,6465	0,0178	19,17		
	C	9,6465	9,6211	0,0254	18,67		
	D	9,6212	9,5966	0,0246	19,82		

TABELA A.19: Teor de água em fase de glicerol acidificado com ácido fosfórico

Teste	Ensaio	Massa início	Massa final	Massa amostra	% H2O (m/m)	Média	Desvio padrão
			g			%	
pH=2	A	7,0821	7,0646	0,0175	17,52	20,44	1,95
	B	7,0647	7,0410	0,0237	21,43		
	C	7,0410	7,0156	0,0254	21,46		
	D	7,0157	6,9902	0,0255	21,36		
pH=3,5	A	6,9234	6,8823	0,0411	12,08	12,73	0,46
	B	6,8824	6,8487	0,0337	13,05		
	C	6,8487	6,8148	0,0339	12,73		
	D	6,8148	6,7805	0,0343	13,05		
pH=5	A	7,6965	7,6697	0,0268	10,56	10,39	0,12
	B	7,6697	7,6486	0,0211	10,29		
	C	7,6486	7,6288	0,0198	10,35		
	D	7,6289	7,6067	0,0222	10,35		

TABELA A.20: Teor de água no glicerol enriquecido após acidificação com ácido sulfúrico

Teste	Ensaio	Massa início	Massa final	Massa amostra	% H2O (m/m)	Média	Desvio padrão
			g			%	
I-A MeOH (1/2)	A	5,2608	5,2482	0,0126	6,53	6,71	0,30
	B	5,2478	5,2337	0,0141	6,42		
	C	5,2333	5,2197	0,0136	7,10		
	D	5,2194	5,2006	0,0188	6,77		
I-B MeOH (2/1)	A	5,7849	5,7710	0,0139	7,50	7,46	0,04
	B	5,7708	5,7518	0,0190	7,42		
	C	5,7497	5,7338	0,0159	7,45		
II-A PrOH (1/2)	A	5,5267	5,5120	0,0147	11,34	13,09	1,17
	B	5,5118	5,4994	0,0124	14,15		
	C	5,4994	5,4820	0,0174	12,80		
	D	5,4820	5,4605	0,0215	12,96		
	E	5,4598	5,4410	0,0188	14,18		
II-B PrOH (2/1)	A	5,4020	5,3895	0,0125	10,40	11,29	0,87
	B	5,3883	5,3734	0,0149	12,07		
	C	5,3728	5,3512	0,0216	11,10		
	D	5,3501	5,3280	0,0221	10,57		
	E	5,3240	5,3090	0,0150	12,32		

TABELA A.21: Teor de água no glicerol enriquecido após acidificação com ácido fosfórico conc.

Teste	Ensaio	Massa início	Massa final	Massa amostra	% H2O (m/m)	Média	Desvio padrão
			g			%	
I-A MeOH (1/2)	A	6,3121	6,2911	0,0210	17,63	17,81	0,28
	B	6,2908	6,2712	0,0196	17,94		
	C	6,2712	6,2463	0,0249	17,53		
	D	6,2462	6,2199	0,0263	18,14		
I-B MeOH (2/1)	A	9,2007	9,1818	0,0189	15,47	15,56	0,08
	B	9,1819	9,1543	0,0276	15,60		
	C	9,1541	9,1353	0,0198	15,61		
II-A PrOH (1/2)	A	8,3610	8,3454	0,0156	16,31	16,50	0,16
	B	8,3454	8,3287	0,0167	16,59		
	C	6,3289	6,2983	0,0306	16,60		
II-B PrOH (2/1)	A	8,9346	8,9075	0,0271	10,81	10,79	0,05
	B	8,9076	8,8625	0,0451	10,82		
	C	8,8626	8,8424	0,0202	10,73		

TABELA A.22: Teor de água no glicerol enriquecido após acidificação com ácido fosfórico 3 M

Ensaio	Ensaio	Massa início	Massa final	Massa amostra	Volume tritante	% H2O (m/m)	Média	Desvio padrão
			g			%		
pH=1	A	10,4094	10,3330	0,0764	3,0920	21,72	21,94	0,20
	B	10,1848	10,1095	0,0753	3,0590	22,10		
	C	9,9432	9,9078	0,0354	1,4500	21,99		
pH=2,5	A	6,9478	6,9078	0,0400	1,6600	22,26	22,63	0,32
	B	6,8392	6,8072	0,0320	1,3600	22,82		
	C	6,8073	6,7618	0,0455	1,9410	22,80		
pH=4	A	6,9468	6,9192	0,0276	0,9890	19,24	19,16	0,14
	B	6,9195	6,8887	0,0308	1,1040	19,24		
	C	6,8887	6,8583	0,0304	1,0750	18,99		

## A.9 Resultados da pureza do glicerol

TABELA A.23: O teor de glicerol em amostras acidificadas com ácido sulfúrico

pH	Ensaio	m amostra	V NaOH	% glicerol teste	Corrigido	Média	Ao retirar a água
		g	ml	%		%	
	Branco 1	0	5,8	0,00			
1,0	1,1	0,8015	64,1	83,7	72,0	73,2	93,9
	1	0,8178	67,4	86,7	74,5		-
2,5	2,4	0,8086	63,6	82,3	70,7	72,6	93,3
	2,4	0,808	66,6	86,6	74,5		-
4,0	3,6	0,8149	67,1	86,6	74,4	74,5	93,6
	3,9	0,815	67,2	86,7	74,5		-

TABELA A.24: Resultados de teor de glicerol em várias amostras obtidas acidificadas com ácido fosfórico

	Ensaio	M amostra (g)	V NaOH (ml)	% glicerol	Corrigido	Real
Branco 1		0	5,6	0,00		
Branco 2		0	5,65	0,00		
I-A	Teste 1	0,8227	47	57,9	49,5	50,0
I-B	Teste 2	0,5049	48,3	97,4	83,8	84,8
I-A	ELL PrOH (2:1)	0,5075	42	82,6	70,9	
I-B	AC 200g/L	0,4407	37	82,0	70,5	
II-A	ELL MeOH (2:1)	0,50248	45,2	90,7	78,0	
II-B	AC 200g/L	0,5019	43,2	86,2	74,1	
II-A	acid. pH 2	0,5051	41,6	82,1	70,5	90,9
II-B	acid. pH 3,5	0,5008	37	72,2	61,9	74,6
II-C	acid. pH 5	0,502	44,1	88,3	75,9	86,3

TABELA A.25: O teor de glicerol em amostras acidificadas com ácido sulfúrico

pH	Ensaio	m amostra	V NaOH	% glicerol teste	Corrigido	Média	Real
		g	ml	%			ao retira agua
	Branco 1	0	5,7	0,00	%		
2,00	A	0,50107	41,05	81,2	69,8	69,0	91,7
	B	0,5031	40,4	79,4	68,2		
3,50	A	0,50173	41,45	82,0	70,5	70,1	91,0
	B	0,5024	41,1	81,1	69,7		
5	A	0,4993	41,5	82,5	70,9	70,8	90,1
	B	0,5014	41,5	82,2	70,6		

TABELA A.26: Teor de glicerol em amostras após extração com metanol

fração sol.	Ensaio	m amostra	V NaOH	% glicerol teste	Corrigido	Média
		g	ml	%		
	Branco 1	0	6,2	0,00	%	
0,5	A	0,5015	52,8	107,0	92,1	92,2
	B	0,5082	53,5	107,1	92,3	
2,0	A	0,5045	51,5	103,4	89,0	89,4
	B	0,5054	52	104,3	89,8	
3,0	A	0,5	52,4	106,4	91,6	92,0
	B	0,5097	53,7	107,3	92,4	

TABELA A.27: Teor de glicerol em amostras após extração com metanol

fração sol.	Ensaio	m amostra	V NaOH	% glicerol teste	Corrigido	Média
		g	ml	%		
	Branco 1	0	5,7	0,00	%	
0,5	A	0,5049	53,2	108,3	93,3	93,9
	B	0,5047	53,8	109,7	94,5	
2,0	A	0,5018	54,2	111,3	95,9	93,6
	B	0,501	51,9	106,2	91,4	
3,0	A	0,4995	50,1	102,3	88,1	89,6
	B	0,5039	52	105,8	91,1	

## Apêndice B

# Rotinas Computacionais em Matlab

### B.1 Análise de TGA

```
%Presente algoritmo computacional utilizado para desenho e
clear all; clc; close all
\%lbl={ '20 \%' ; '40 \%' ; '60 \%' ; '85 \%' ; '99 \%' };
\% load 'TGA_EGIB'
load 'TGA_GPI'
load 'TGA_G'
load 'TGA_GB'

Y = TGA_GB(:,3); %define sample for peak analysis
X = TGA_GPI(:,2); %define the temperature interval
dm = TGA_GPI(:,6); %define derivative of massa variation, absorbed heat

G = TGA_G(:,3); %define blank test data for pure glicerol
Z = TGA_GB(:,3); %define comparative TGA graph

Tfin = 620;

%% Reduce number of measurements
g = (G/G(1))*100;
y = (Y/Y(1))*100;
z = (Z/Z(1))*100;
index= 1:5:length(X);
y=y(index);
X=X(index);
z=z(index);
g=g(index);
dm=dm(index);

% Desenho dos graficos
figure(1)
hold on
xlabel('Temperatura em C');
ylabel('Fracao massica da amostra presente');
```

```

\% Uncomment for derivative and peaks plot.
[ax,p1,p2] = plotyy(X,y,X,dm);
set(ax,{'ycolor'},{'k';'r'})
set(p1,'Color','k');
axis(ax(2), [0 Tfin 0 0.1]); % define axis for the graph
set(p2,'Color','r')
set(p2,'LineStyle','-');

\% Uncomment to reveal TGA graphs
axis ([0 Tfin 0 101]);
h1 = plot(X,y,'k-');
h2 = plot(X,z,'r--');
\%
\% Uncoment to reveal Pure Glicerol sample TGA plot
h3 = plot(X,g,'b-.');
\%\%

lh = legend([h1,p2],{'Glicerol puro','Velocidade de calor absorvido pela amostra'});
set(lh,'Orientation','vertical','Location','NorthEast')

\% Uncomment for peaks analysis and graph
MP = 30;
MP1 = 50 ;
MH = 0.0025;
STR='descend';
STR1='ascend';

\% Adjust this parameters to correctly describe the TGA graphs.
n_peaks = 2; \%define number of peaks
offset = -70; \%define to aline lines with the slopes.
bot_set = 0.0; \%define to aline bottom line with the slopes.
\%

[pks,locs] = findpeaks(dm,'SORTSTR',STR, 'MINPEAKDISTANCE',MP);
ind = locs(1:n_peaks);
ind1 = ind-offset;
ind1 = sort(ind1,'ascend');
peak_loc = X(ind);

\%Calcula as fracoes massicas correspondentes
slp = [100; y(ind1); y(end)+bot_set; 0]; %

for i=1:length(slp)-1
    mas(i) = (slp(i)-slp(i+1));
end

mt=sum(mas);
mass = mas;

```

```

fprintf('Fracao massica em cada fase')
disp(mass)
fprintf('Fracao massica total')
disp(mt)

for i=1:length(ind)
% % Comment to hide vertical peak line
% lh1=line([peak_loc peak_loc],[0 101]);
% set(lh1,'Color','k','LineStyle',':')
% % %
lh2=line([0 Tfin],[slp slp]);
set(lh2,'Color','k','LineStyle',':')
end

hold off
%%

```

## B.2 Tratamento para Analise Elementar

```

close all; clc; clear all
load AE_data.mat
%
%% Determinacao da composicao por optimizacao do modelo de composicao tendo
format short
global data x
%% Resultados obtidos AE

Sample ={'G', 'GP-I (H3PO4)', 'GP-II (H2SO4)', 'OP-I', 'OP-II', 'EG-I'}';
n=size(AE_data,2); %n numero de elementos (NCH)
AE_data(:,end+1) =(100-sum(AE_data,2)); %determinar a percentagem de O por c

%% Modelacao de composicao
% Introduzir as formulas quimicas dos pseudo-componentes.

N = 14.0064;
C = 12.0096;
H = 1.00784;
O = 15.9990;

comp = [C; H; O];

Gly = [3; 8; 3];
FAME = [19; 36; 2];
FFA = [18; 34; 2];
mono = [21; 40; 4];
dio = [39; 72; 5];
trio = [57; 104; 6];

```

```

MeOH = [1; 4; 1];
H2O = [0; 2; 1];
%% Determinacao das fracoes massicas dos elementos para cada pseudo-componente

x(1,:) = ((Gly.*comp)/sum(Gly.*comp))*100;
x(2,:) = ((FAME.*comp)/sum(FAME.*comp))*100;
x(3,:) = ((FFA.*comp)/sum(FFA.*comp))*100;
x(4,:) = ((mono.*comp)/sum(mono.*comp))*100;
x(5,:) = ((dio.*comp)/sum(dio.*comp))*100;
x(6,:) = ((trio.*comp)/sum(trio.*comp))*100;

AE_data = AE_data(1:end,2:end);

for i = 1 : length(AE_data)

data = AE_data(i,:);

%% Calculo do modelo de composicao por optimizacao numerica
x0 = [0.1;0.1;0.1; 0.1; 0.1; 0.1]';
lb = zeros(1,length(x0));
ub = ones(1,length(x0));
goal = [0 0 0];
weight = [1 1 1.3];
Goals = 3;

X(i,:) = fgoal(x0,goal,weight,lb,ub,Goals);
Soma(i) = sum(X(i,:));
end

fprintf('Ordem das amostras analisadas: \n')
disp(Sample)
fprintf('Fracoes massicas dos pseudo-componentes: \n')
disp({'Gly', 'FFA', 'FAME', 'Monogli', 'Digli', 'Trigli'})
disp(X)
fprintf('A soma das fracoes massica e: \n')
disp(Soma')
Xtrans=X'

```

### B.3 Balanço Preliminar

```

clear all;clc;
close all;

%% Parâmetros e propriedades físicas

%Preços e custos unitários das correntes principais

```



```
% Custos unitários em €/kg
%      GB      H2SO4  OP  NaOH  H2O  Sedimentos Glyce Metanol
Cost = [0.200; 0.300; 0.200; 0.620; 0.001; 0.00; 0.800; 0.460];

mGB = 5000; % base de cálculo em kg de glicerol bruto

% densidades em kg/m3 retirados do Aspen e confirmados pela literatura.
rhoMeoh = 790;
rhoGB = 1052;
rhoGP = 1187;
rhoOP = 885;

% massa molar em g/mol
PM_h2so4 = 98.08;
PM_naoh = 40;
PM_Meoh = 32.04;
PM_h2o = 18.08;
%% Dados de entrada com base em dados laboratoriais

Acid_conc = 3; % Molaridade da solução ácida mol/l
mH2so4_2 = 42 * (mGB/1000); % kg ácido por tonelada de glicerol bruto

%frações volumétricas da FG e FO
fvFG = 0.36;
fvOP = 0.52;

m_naoh = 2.2 * (mGB/1000); % kg/ton GP

fmH2O_97 = 0.20; %fração mássica de água após neutralização
frH2O_97 = 0.98; %fração removida pela destilação

fmSed_118 = 0.100 ; %fração mássica de sedimentos após acidificação

fvMeoh = 2; %razão volumétrica de metanol a adicionar

fmSed_1412 = 0.035; %fração massica de sedimentos após ELL

fmMeoh_recup = 0.98; %percentagem do metanol recuperado em relação ao intro

%% Mistura 1

n_h2so4 = (mH2so4_2 * 1000) / PM_h2so4; %em mol
V_sol = (n_h2so4 / Acid_conc)/1000 ; %volume de solução ácida utilizada em
rho_sol = (Acid_conc * PM_h2so4 + 1000)/ 1; % kg/m3

mTot_2 = V_sol * rho_sol;

mH2O_2 = mTot_2 - mH2so4_2;
nH2O_2 = mH2O_2/PM_h2o;
```

```
mTot_3 = mTot_2 + mGB;

%% Decantação
V_GB = (mGB / rhoGB); % m3
V_GBA = V_GB + V_sol; % m3

V_OP = V_GBA * fvOP;
mOP_5 = V_OP * rhoOP ;%kg

V_GP = V_GBA * fvFG;
mGP_4 = V_GP * rhoGP;

mTot_4 = mTot_3 - mOP_5;
fOP_5 = mOP_5 / mTot_3;
mSed_4 = mTot_4 - mGP_4;

%% Mistura 2

mNaoh_6 = (mGP_4/1000)* m_naoh; % kg
nNaoh_6 = mNaoh_6/PM_naoh; % em kmol

mTot_7 = mTot_4 + mNaoh_6;

%% Secagem

mH2O_9 = mTot_7 * fmH2O_97 * frH2O_97;
fH2O_9 = mH2O_9 / mTot_7;
mTot_8 = mTot_7 - mH2O_9;

%% Filtração 1

mSed_11 = mTot_8 * fmSed_118;

mTot_10 = mTot_8 - mSed_11;

%% Extração com o solvente
VMeoh_18 = fvMeoh * (mTot_10/rhoGP);
mMeoh_18 = VMeoh_18 * rhoMeoh ;

rhoTot_12 = rhoGP ;
mTot_12 = mTot_10 + mMeoh_18 ;

%% Filtração 2

mSed_14 = mTot_10 * fmSed_1412 ;
mTot_13 = mTot_12 - mSed_14 ;

%% ACA

mTot_15 = mTot_13;
```

```

%% Evaporação do Meoh
mMeoh_17 = mMeoh_18 * fmMeoh_recup;

mG_16 = mTot_15 - mMeoh_17;

%% Metanol fresco

mMeoh_19 = mMeoh_18 - mMeoh_17;

fmG = (mG_16*0.93)/mGB;
%
% mSed = mSed_11 + mSed_14;
%
% f = mMeoh_19/mG_16;
% s = mSed/mGB;
%

%% Apresentação de resultados das correntes principais
lbl = {'GB'; 'H2SO4'; 'FO'; 'NaOH'; 'H2O'; 'Sedimentos'; 'Glicerol'; 'Metanol'};
Global = [mGB mH2so4_2 mOP_5 mNaoh_6 mH2O_9 mSed_11+mSed_14 mG_16 mMeoh_19];

% disp(lbl)
% disp(Global)

%% Avaliação do potencial económico
% Lucro = Ganhos de venda dos produtos - Gastos de compra de matéria prima
%correntes de entrada
for i = [1 2 4 8]
    Custo(i) = Global(i).* Cost(i);
end
%correntes de saída
for j = [3 5 6 7]
    Proveito(j) = Global(j).* Cost(j);
end
Custo;
Proveito;
Lucro = sum(Proveito) - sum(Custo)

```

## B.4 Dimensionamento dos equipamentos

```

%% Vessels
%* Aspen
%** Turton
%*** Coulson

```

```

%% V-101
% Dimensoes
mTot_3 = 5921; %kg
V_GBA = 6.3; %m3
V_S1 = 2.8131; %m3
DT_v101 = 65 - 40; % C
t_v101 = 0.5 * 3600; % em segundos

V_v101 = V_GBA/0.7; %m3

t_h = 122; %temperatura do vapor em C ***
U_v101 = 300; %W/m2 C ** heating jacket
cp_3 = 2511; %J /kg C *

syms D
eqn1 = V_v101 == (pi*D^2*(3*D))/4;
D = solve(eqn1,D);
s = vpa(D);

D_v101 = s(1); %m
h_v101 = 3*D_v101; %m

% Utilidades
% Calor necessario
Q_v101 = ((mTot_3*cp_3*DT_v101))/1000; % em kJ
% Area necessaria para operacao no tempo especificado
Amin_v101 = (Q_v101/t_v101)/((U_v101/1000) * ((t_h-65)-(t_h-40))/log((t_h - 65)/
% Altura de enchimento
H_v101A = vpa( (4*V_GBA)/(pi*(D_v101 ^ 2)) ); %m
H_v101B = vpa( (4*V_S1)/(pi*(D_v101 ^ 2)) ); %m
% Area de TC disponivel na camisa
A_v101A = vpa( pi*D_v101*H_v101A ); %m2
A_v101B = vpa( pi*D_v101*H_v101B ); %m2
%caudal de vapor
DHvap = 2201.59; %kJ/kg
mvap_v101A = (Q_v101/DHvap)/t_v101;
%% V-102 Decantador

t_v102 = 24 * 3600; %em segundos
V_v102 = V_GBA/0.7; %m3

syms D
eqn1 = V_v101 == (pi*D^2*(3*D))/4;
D = solve(eqn1,D);
s = vpa(D);
% admitindo geometria cilidrica

D_v102 = s(1); %m
h_v102 = 3*D_v101; %m

```

```

%% V-103 Tanque mix
mH2O_9 = 791; %kg
mTot_10 = 2442.3; %kg
rho_10 = 1318.5; %kg/m3
VMeoh_18 = 1.8523; %m3

V_v103 = ((mTot_10/rho_10)+ VMeoh_18)/0.7;

syms D
eqn2 = V_v103 == (pi*D^2*(3*D))/4;
D = solve(eqn2,D);
s = vpa(D);

D_v103 = s(1); %m
h_v103 = 3*D_v103; %m
H_v103 = vpa((4*V_v103*0.7)/(pi*(D_v103^2)) );

%% C-101A
mTot_7 = 3233; %kg
rho_7 = 1174.5; %kg/m3
t_c101A = 1*3600;

rhoVap_c101A = 0.3038 ;% kg/m3 at 80 C *

V_pool = (mTot_7/rho_7);
% Admite-se operacao com coluna cheia ate metade
V_c101A = V_pool/0.5;

% determinar o diametro da coluna

Qvap_c101A =( mH2O_9/rhoVap_c101A)/t_c101A; % caudal de vapor m3/s

v_vap =( 0.0305*sqrt((rho_7/rhoVap_c101A)-1)); %velocidade do vapor m/s ***
Acs_c101A = Qvap_c101A/(v_vap*0.75); %area da seccao reta m2 ***

D_c101A = sqrt((4*Acs_c101A)/pi); % diametro em m

HL_c101A =(4 * V_pool)/(pi * D_c101A^2); %altura do liquido na coluna m
h_c101A = (4 * V_c101A)/(pi * D_c101A^2); %altura total da coluna

%% C-101B
mMeoh_17 = 3050.5; %kg
t_c101B = 1*3600;

rhoVap_c101B = 0.5486 ;% kg/m3 at 80 C

V_pool = (VMeoh_18 + (mTot_10/rho_10));
% Admite-se operacao da coluna meia cheia

```

```

V_c101B = V_pool/0.5 ;
% determinar o diametro da coluna

Qvap_c101B =( mMeoh_17/rhoVap_c101B)/t_c101B ; % caudal de vapor m3/s

v_vap =( 0.0305*sqrt((rho_10/rhoVap_c101B)-1)); %velocidade do vapor m/s ***
Acs_c101B = Qvap_c101B/(v_vap*0.75); %area da seccao reta m2 ***

D_c101B = sqrt((4*Acs_c101B)/pi); % diametro em m

HL_c101B =(4 * V_pool)/(pi * D_c101B^2); %altura do liquido na coluna m
h_c101B = (4 * V_c101B)/(pi * D_c101B^2); %altura total da coluna

%% C-102

rhoCA = 500; % densidade aparente de leito de CA kg/m3 (inclui a porosidade)
fCA = 300; % concentracao de CA em kg CA/m3 de GP
LD_c102 = 4; % L/D = 4
V_13 = 5.586; % m3
t_c102 = 1*3600; %s

QV = V_13/t_c102; % m3/s

mCA_c102 = fCA * (mTot_10/rho_10); %kg;
V_c102 = (mCA_c102 / rhoCA); %m3
%determinar o diametro com L/D = 3
syms D
h_c102 = LD_c102*D;
eqn4 = V_c102 == (pi*D^2*h_c102)/4;
D = solve(eqn4,D);
s = vpa(D);

D_c102 = s(1); %m
h_c102 = LD_c102 * D_c102; %m
t_resid = ((V_c102*0.4)/QV)/60;
%% Heat exchangers

%% E-101A Secagem

mTot_7 = 3233.44; %kg
Tin_7 = 90; % C *
Tout_8 = 110; % C
Ts = 122; % C
U_e101a = 500; % W/m2 C *** Tabela 12.1 gasketed plate condensig steam-viscous o
cp_7 = 3037; % J/ kg*K *
DHvap_h2o = 2270.87e3; %J/kg *
% Calor necessario em kW
Q_e101a = ((cp_7 * mTot_7 * (Tout_8 - Tin_7)+ (mH2O_9 * DHvap_h2o))/1000 ;
DTml_e101a = ((Ts - Tout_8)-(Ts - Tin_7))/log((Ts - Tout_8)/(Ts - Tin_7));
% Area do permutador

```

```

A_e101a = (Q_e101a/t_c101A)/((U_e101a/1000)*DTml_e101a);
% caudal de vapor saturado kg/s
mvap_e101A = (Q_e101a/DHvap)/t_c101A;

%% E-101 B Recuperaao de metanol
mTot_15 = 5412; %kg
Tin_13 = 28; % C *
Tout_15A = 80; % C *
Ts = 122; % C
U_e101b = 500; % W/m2 C *** steam - viscous organic
cp_13 = 2613; % J/ kg*K *
DHvap_Meoh = 1181e3; %J/kg *
% Calor necessario em kJ

Q_e101b = ((cp_13 * mTot_15 * (Tout_15A - Tin_13)+ (mMeoh_17 * DHvap_Meoh))
DTml_e101b = ((Ts - Tout_15A)-(Ts - Tin_13))/log((Ts - Tout_15A)/(Ts - Tin_
% Area do permutador
A_e101b = (Q_e101b/t_c101B)/((U_e101b/1000)*DTml_e101b);
% caudal de vapor saturado kg/s
mvap_e101B = (Q_e101b/DHvap)/t_c101B;

%% E-102 Condensador de agua

Tin_9A = 110; % C
Tout_9 = 40; % C
Tcw_in = 10; % C
Tcw_out = 30; % C
U_e102 = 1300; %W/m2 C *** condensig steam-process water
cp_9A = 1885; %J/kg*K *
cp_cw = 4027; %J/kg*K *
% Calor a retirar em kW
Q_e102 = ((cp_9A * mH2O_9 * (Tout_9 - Tin_9A) - (mH2O_9 * DHvap_h2o))/1000
DTml_e102 = ((Tin_9A - Tcw_out)-(Tout_9 - Tcw_in))/log((Tin_9A - Tcw_out)/
% Area do condensador m2
A_e102 = -( Q_e102/t_c101A)/((U_e102/1000)*DTml_e102) ;
% massad de utilidade fria em kg/s
m_cw102 = (- Q_e102/((cp_cw/1000) * (Tcw_out - Tcw_in)))/t_c101A ;

%% E-103 Condensador de metanol

Tin_17A = 85; %C
Tout_17 = 40; %C
Tcw_in = 10; %C
Tcw_out = 30; %C
U_e103 = 900; %W/m2 C *** condensig steam - process water
cp_17 = 1510; % J/kg*K *

% Calor a retirar em kJ
Q_e103 = ((cp_17 * mMeoh_17 * (Tout_17 - Tin_17A) - (mMeoh_17 * DHvap_Meoh)
DTml_e103 = ((Tin_17A - Tcw_out)-(Tout_17 - Tcw_in))/log((Tin_17A - Tcw_out)

```

```
% Area do condensador m2
A_e103 = - (Q_e103/t_c101B)/((U_e103/1000)*DTml_e103) ;
% massa de utilidade fria em kg/s
m_cw103 = -(Q_e103/((cp_cw/1000) * (Tcw_out - Tcw_in)))/t_c101B ;

%% E-104 Arrefecimento da corrente 8
mTot_8 = 2442.3; %kg
t_e104 = 10*60; % s
Tin_8 = 110; %C *
Tout_10 = 40; %C
Tcw_in = 10; % C
Tcw_out = 30; % C
U_e104 = 400; %W/m2 C *** Viscous organic - cooling water
cp_8 = 2769; %J/kg*K *
cp_cw = 4027; %J/kg*K *

% Calor a retirar em kW
Q_e104 = ((cp_8 * mTot_8 * (Tout_10 - Tin_8)))/1000;
DTml_e104 = ((Tin_8 - Tcw_out)-(Tout_10 - Tcw_in))/log((Tin_8 - Tcw_out)/(Tout_10 - Tcw_in));
% Area do condensador m2
A_e104 = - (Q_e104/t_e104)/((U_e104/1000) * DTml_e104);
% massa de utilidade fria em kg/s
m_cw104 = -(Q_e104/((cp_cw/1000)* (Tcw_out - Tcw_in)))/t_e104;
```



# Apêndice C

## Custo dos principais equipamentos

### C.1 Custos dos equipamentos

TABELA C.1: Dimensionamento e custos dos principais equipamentos

		Mixing tank	Decantador	Secagem	Evaporação	Adsorção	Misturador
		V101A	V102	C101A	C101B	C102	V104
Material	Tipo	Hastelloy-C	Hastelloy-C	CS	SS	SS	SS
Tempo de operação	h	0,5	12	1	1	-	-
Volume	m3	9	9	5,5053	7,41	1,1114	5,2923
Diâmetro	m	1,563	1,56	0,805	1,324	0,707	1,31
Altura total	m	4,69	4,69	10,825	5,3783	2,83	3,93
Nível do líquido	m	3,28	4	5,4126	2,6892	-	2,75
Calor necessário	U	3,72E+05	-	-	-	-	-
U			W/m2 °C	300	-	-	-
Amin	m2	10,013	-	-	-	-	-
Disponível	m2	16,121	-	-	-	-	-
m CA	kg	-	-	-	-	555,7	-
Custo invest							
Tipo		Reator agitado com camisa	Process vessel (vert.)	Process vessel (vert.)	Process vessel (vert.)	Process vessel (horiz.)	Process vessel (vert.)
K1		4,1052	3,4974	3,4974	3,4974	3,5565	3,4974
K2		-0,468	0,4483	0,4483	0,4483	0,3776	0,4483
K3		-0,0005	0,1074	0,1074	0,1074	0,0905	0,1074
Cp0		4551,55	10543,46	7734,43	9302,43	3749,83	7551,81
Fm		9,4	9,4	1	3	3	3
Fp		1	1	1,25	1,25	1	1
B1		2,25	2,25	2,25	2,25	1,49	2,25
B2		1,82	1,82	1,82	1,82	1,52	1,82
Cbm	\$	88108,88	204100,26	34998,32	84419,59	22686,45	58224,45
	€	77535,82	179608,23	30798,52	74289,24	19964,07	51237,52

TABELA C.2: Dimensionamento e custo dos permutadores

		Evaporação H2O	Evaporação MeOH	Condensador de H2O	Codensador de Meoh	Permutador	Camisa de aquecimento
		E-101A	E-101B	E-102	E-103	E-104	V101
		Multitubular	Multitubular	Double-pipe	Double-pipe	Multitubular	Jacket
Material		CS	SS	CS	SS	SS	CS
Utilidade		VS	VS	AA	AA	AA	VS
Pressão	bar	0,5	0,5	0,5	0,5	1,01	1,01
T in	° C	90	28	110	85	110	40
Tout	° C	110	80	40	40	40	65
U	W/m2 °C	500	500	1300	900	400	300
Calor trocado	GJ	1,993	4,338	1,9	3,8	0,474	0,372
Atrans	m2	54,29	37,34	7,96	28,51	38,693	10,013
Custo operação	€	47,88	104,22	36,78	73,79	9,17	0,26
caudal utilidade	kg/s	0,2514	0,5473	6,55	13,14	9,796	0,094
K1		2,7652	2,7652	3,344	3,344	2,7652	
K2		0,7282	0,7282	0,2745	0,2745	0,7282	
K3		0,0783	0,0783	-0,0472	-0,0472	0,0783	
Cp0		18367,39	12693,87	3572,65	4400,21	13142,41	
Fm		1,4	1,4	1	1,4	1,4	
Fp		1	1	1	1	1	
B1		1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	
B2		1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	
Cbm	\$	71816,50	49633,02	11754,03	17204,83	51386,83	
	€	63198,52	43677,06	10343,55	15140,25	45220,41	

TABELA C.3: Dimensionamento e custo das bombas

		Bombas			
		P-101	P-102	P-103	P-104
Tipo		Centrifuga	Centrifuga	Centrifuga	Centrifuga
Tipo de corrente		Lamas	Líquido viscoso	Líquido	Líquido
Tempo	s	1200	900	600	2700
Caudal	m <sup>3</sup>	6,21	5,55	3,87	5,58
DP	Pa	5,00E+05	1,50E+05	7,00E+04	5,00E+05
Eficiencia		0,5	0,5	0,45	0,5
Potencia	kW	5,174633333	1,850566667	1,004513	2,066667
K1		3,3892	3,3892	3,3892	3,3892
K2		0,0536	0,0536	0,0536	0,0536
K3		0,1538	0,1538	0,1538	0,1538
Cp0		3205,12	2597,27	2450,79	2638,67
Fm		4,4	2,4	2,4	2,4
Fp		1	1	1	1
B1		1,89	1,89	1,89	1,89
B2		1,35	1,35	1,35	1,35
Cbm	\$	25096,08	13323,99	12572,53	13536,39
	€	22084,55	11725,11	11063,83	11912,02

TABELA C.4: Dimensionamento e custo dos filtros

		F-101	F-102
		Plate and frame	Plate and frame
m solidos	kg	286	85,5
rho solidos	kg/m <sup>3</sup>	1585	1161
V solidos	m <sup>3</sup>	0,1808	0,0736
espesura bolo	mm	25	25
Vcaixa	m <sup>3</sup>	0,006	0,0039
Acaixa	m <sup>2</sup>	0,484	0,288
N Caixas		30,13333333	18,88292586
Afiltro	m <sup>2</sup>	14,58453333	5,438282648
K1		4,2756	4,2756
K2		-0,648	-0,648
K3		0,0714	0,0714
Cp0		4150,68	6880,84
Fbm		1,8	1,8
Cbm	\$	7471,23	12385,51
	€	6574,68	10899,25

## **Apêndice D**

# **Propriedades das correntes**

TABELA D.1: Balanços e propriedades das correntes obtidas no Aspen Plus 8.6

	Units	1	2	3A	3	4	5	6	7A	7	8	9A	9	10	11	12	13	14	15A	15	16	17A	17	18	19	20	21	
From To	V101A	V101A	V101A E101	E101 V102	V102 V101B	V102	V101B	E101A C101A	F101 E101A	C101A E104	C101A E102	E102	E104 V103	F101	V103 F102	F102 C102	F102	E101B C101B	C102 E101B	C103 C103	C101B E103	E103	V103	C102	C103	C103		
Substream: MIXED Phase:	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Mixed	Liquid	Liquid	Mixed	Liquid	Liquid	Solid	Liquid	Liquid	Solid	Mixed	Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid		
Component Mole Flow																												
H2O	KMOL/HR	2,8	39,5	42,3	42,3	41,8	0,4	0,0	41,8	41,8	0,8	41,0	41,0	0,8	0,0	0,8	0,8	0,0	0,8	0,8	0,8	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8
MEOH	KMOL/HR	6,2	0,0	6,2	6,2	1,9	4,4	0,0	1,9	1,9	0,4	1,5	1,5	0,4	0,0	96,1	96,1	0,0	96,1	96,1	1,0	95,1	95,1	95,7	0,0	0,0	1,0	
GLYCEROL	KMOL/HR	23,9	0,0	23,9	23,9	23,9	0,0	0,0	23,9	23,9	0,0	0,0	0,0	23,9	0,0	23,9	23,9	0,0	23,9	23,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,9	
MONO	KMOL/HR	2,9	0,0	2,9	2,9	0,0	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
DIO	KMOL/HR	1,2	0,0	1,2	1,2	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
TRIO	KMOL/HR	0,6	0,0	0,6	0,6	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
NA	KMOL/HR	10,9	0,0	10,9	10,9	10,9	0,0	0,7	6,7	6,7	6,7	0,0	0,0	6,7	4,9	6,7	4,3	2,4	4,2	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	0,1	
OH	KMOL/HR	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,0	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
H	KMOL/HR	0,0	4,3	4,3	4,3	0,7	3,6	0,0	0,7	0,7	0,0	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
S04	KMOL/HR	0,0	2,1	2,1	2,1	2,1	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	0,0	0,3	1,8	0,3	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Component Mass Flow																												
H2O	KG/HR	50,0	711,1	761,1	761,1	753,5	7,6	0,0	753,5	753,5	15,1	738,5	738,5	15,1	0,0	15,1	15,1	0,0	15,1	15,1	13,6	1,5	1,5	0,0	0,0	0,0	13,6	
MEOH	KG/HR	200,0	0,0	200,0	200,0	60,0	140,0	0,0	60,0	60,0	12,0	48,0	48,0	12,0	0,0	3079,0	3079,0	0,0	3079,0	3079,0	30,8	3048,2	3048,2	3067,0	0,0	0,0	30,8	
GLYCEROL	KG/HR	2200,0	0,0	2200,0	2200,0	2200,0	0,0	0,0	2200,0	2200,0	2200,0	0,0	0,0	2200,0	0,0	2200,0	2200,0	0,0	2200,0	2200,0	2200,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2200,0	
MONO	KG/HR	1050,0	0,0	1050,0	1050,0	105,0	1039,5	0,0	105,0	105,0	105,0	0,0	0,0	105,0	0,0	105,0	105,0	0,0	105,0	105,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	10,4	0,1	
DIO	KG/HR	750,0	0,0	750,0	750,0	75,0	742,5	0,0	75,0	75,0	75,0	0,0	0,0	75,0	0,0	75,0	75,0	0,0	75,0	75,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	7,4	0,1	
TRIO	KG/HR	500,0	0,0	500,0	500,0	5,0	495,0	0,0	5,0	5,0	5,0	0,0	0,0	5,0	0,0	5,0	5,0	0,0	5,0	5,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	5,0	0,1	
NA	KG/HR	250,0	0,0	250,0	250,0	25,0	0,0	15,6	154,0	154,0	154,0	0,0	0,0	154,0	111,5	154,0	98,6	55,5	97,6	97,6	97,6	97,6	0,0	0,0	0,0	1,0	95,6	
OH	KG/HR	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,5	11,5	11,5	11,5	0,0	11,5	11,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
H	KG/HR	0,0	4,3	4,3	4,3	0,7	3,6	0,0	0,7	0,7	0,0	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
S04	KG/HR	0,0	205,7	205,7	205,7	205,7	0,0	0,0	30,6	30,6	30,6	0,0	0,0	30,6	175,0	30,6	0,6	30,0	0,6	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	
Component Mass Fraction																												
H2O		0,01	0,77	0,13	0,13	0,22	0,00	0,00	0,23	0,2	0,0	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
MEOH		0,04	0,00	0,03	0,03	0,02	0,06	0,00	0,02	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0	0,6	0,6	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,0	0,0	
GLYCEROL		0,44	0,00	0,37	0,37	0,63	0,00	0,00	0,68	0,7	0,9	0,0	0,0	0,9	0,0	0,4	0,4	0,0	0,4	0,4	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	
MONO		0,21	0,00	0,18	0,18	0,00	0,43	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	
DIO		0,15	0,00	0,13	0,13	0,00	0,31	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	
TRIO		0,10	0,00	0,08	0,08	0,00	0,20	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	
NA		0,05	0,00	0,04	0,04	0,07	0,00	0,57	0,05	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	
OH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
H		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
S04		0,00	0,22	0,03	0,03	0,06	0,00	0,00	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Mole Flow	KMOL/HR	48,50	45,90	94,40	94,40	81,35	13,05	1,36	76,01	76,0	32,2	43,8	43,8	32,2	6,7	127,9	125,2	2,7	125,1	125,1	29,9	95,2	95,2	95,7	0,1	4,2	25,7	
Mass Flow	KG/HR	5000,0	921,1	5921,1	5921,1	3492,9	2428,2	27,1	3233,4	3233,4	2434,8	798,7	798,7	2434,8	286,6	5501,8	5416,3	85,5	5392,5	5392,5	2342,8	3049,7	3049,7	3067,0	23,8	95,6	2247,1	
Volume Flow	CUM/HR	5,5	0,8	6,2	6,2	2,7	3,1	0,0	668,6	2,8	2,0	2630,6	0,8	1,8	0,2	5,6	5,6	0,1	5124,0	5,6	1,9	5558,1	3,9	3,9	0,0	0,0	1,0	
Temperature	C	50,0	25,0	39,9	65,0	65,0	25,0	110,0	95,1	110,0	110,0	110,0	30,0	40,0	95,1	28,0	28,0	28,0	80,0	28,0	80,0	30,0	20,0	28,0	80,0	80,0		
Pressure	BAR	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	
Vapor Fraction		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Liquid Fraction		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	0,1	0,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Solid Fraction		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Molar Enthalpy	KJ/KMOL	-555650,0	-288140,0	-425580,0	-421700,0	-402020,0	-542630,0	859,3	-386450,0	-393850,0	-555310,0	-234960,0	-278920,0	-569000,0	3206,8	-322690,0	-322910,0	136,1	-291590,0	-322570,0	-578750,0	-198850,0	-238850,0	-239910,0	-795050,0	0,0	-635550,0	
Mass Enthalpy	KJ/KG	-5389,6	-14357,3	-6784,7	-6722,8	-9362,4	-2916,3	43,0	-9084,2	-9258,2	-7336,3	-12897,8	-15310,6	-7517,3	74,9	-7500,6	-7461,8	4,3	-6762,9	-7481,5	-6208,4	-7457,2	-7487,3	-2998,2	0,0	-7266,9		
Enthalpy Flow	MJ/HR	-26947,8	-13225,1	-40172,9	-39806,6	-32702,2	-7081,4	1,2	-29373,1	-29935,8	-17862,1	-10																