



**Gabriela Marisa
Ferreira de Matos**

**Monitorização de um processo industrial na
produção de biodiesel com vista à sua optimização**



**Gabriela Marisa
Ferreira de Matos**

**Monitorização de um processo industrial na
produção de biodiesel com vista à sua optimização**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João Araújo Pereira Coutinho, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Engenheira Sónia Raquel Simões Henriques, Responsável de Gestão de Projetos – Prio Biocombustíveis S.A.

Dedico este trabalho em memória ao meu avô Luis

o júri

Presidente

Doutor Carlos Manuel Santos Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Vogal

Doutor João Araújo Pereira Coutinho
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Vogal

Doutora Maria Isabel Nunes
Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a toda a minha família, pai, mãe, padrinhos, avó, Viviane, tia Maria e tio Pedro, por todo o apoio dado ao longo do percurso universitário, por me ajudarem nas minhas adversidades e estarem presentes no meu sucesso.

Um especial agradecimento à minha orientadora Eng. Sónia Henriques, pela oportunidade que me deu em realizar este estágio, pela sua disponibilidade, dedicação e pelos conhecimentos que me transmitiu e ao professor Dr. João Coutinho por todo o aconselhamento e orientação.

A todos os colaboradores da Prio Biocombustíveis pela disponibilidade e auxílio sempre que foi necessário e também por toda a simpatia, principalmente à Eng. Lídia Pascoal e Diana Rebelo por me acompanharem diariamente e transmitirem os seus conhecimentos do trabalho laboratorial.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos que me ajudaram, principalmente à Sara e ao Luis, pelas palavras de força e incentivo e pelo otimismo, que tornaram os meus dias sempre melhores.

palavras-chave

Biodiesel, glicerol, óleos usados, separação, purificação, centrifugação, lavagem, decantação

resumo

O biodiesel tem-se tornado um produto atrativo, pois para além de ser uma alternativa ao diesel petrolífero também apresenta benefícios ambientais e é produzido a partir de fontes renováveis. Os óleos alimentares usados (UCO) surgem como um dos resíduos que se tornou numa opção de interesse para a indústria do biodiesel. A aposta da Prio Biocombustíveis no óleo usado para a produção de biodiesel trouxe alguns problemas que se revelaram com o aumento deste na formulação. Um dos problemas mais notório foi o aumento do glicerol livre no biodiesel intermédio, que sendo um parâmetro da norma europeia EN14214 tem de ser controlado para valores inferiores a 0,02% (m/m). A Prio Biocombustíveis procurou uma solução capaz de controlar este parâmetro, uma nova unidade de purificação, tendo como base uma centrífuga industrial. Realizaram-se uma série de análises aos produtos intermédios, tendo sido estudado e corrigido o método de determinação do teor de glicerol livre, para verificar a sua aplicabilidade à análise pretendida, concluindo-se que é um método fiável. Com vista a otimização da nova unidade foram testados vários pratos da fase pesada e da fase leve, fazendo variar alguns parâmetros de ajuste da centrífuga, tais como contrapressão e a adição de água. A alteração do prato da fase leve estabilizou a centrífuga e o diâmetro da interface fase pesada-fase leve revelou-se o parâmetro que mais influencia a redução do teor de glicerol livre. A combinação ótima de pratos da fase pesada e fase leve analisada foi o D e X, respetivamente, e com o diâmetro da interface a 75 β mm permitiu alcançar reduções médias de glicerol livre (m/m) de 0,21%, traduzindo-se em valores de glicerol livre abaixo de 0,02% no biodiesel intermédio, permitindo cumprir assim a norma europeia EN 14214.

keywords

Biodiesel, glycerol, used cooking oil, separation, purification, centrifugation, washing, decantation

abstract

Biodiesel has become more attractive recently because of its environmental benefits and the fact that it is made from renewable resources. Used cooking oils (UCO) appear as one of the residues that has become an option of interest to the biodiesel industry. The implementation of the UCO in Prio Biocombustíveis for the production of biodiesel brought some problems that were revealed with the increase of this feedstock in the formulation. One of the most notorious problems was the increase of free glycerol in the intermediate biodiesel, which being a parameter of the European Standard EN14214 must be controlled to values lower than 0.02% (m/m). Prio Biocombustíveis sought a solution capable of controlling this parameter, which was based on a new purification unit in the process, an industrial centrifuge. Several analyses were carried out on the intermediate products, and the method of determining the free glycerol content was studied and corrected to verify its applicability to the desired analysis and concluded that it is a reliable method. To optimize the unit, several heavy phase and light phase discs were mechanically tested in the centrifuge, varying some machine setting parameters such as counter pressure and addition of water. The change of the light phase plate stabilized the centrifuge and the diameter of the heavy phase-light phase interface proved to be the parameter that most influences the reduction of the free glycerol content. The optimum combination of diameter of the heavy and light phase discs analyzed was the D and X, respectively, and with the interface diameter at 75 β mm together allowed to achieve mean reductions of free glycerol (m/m) of 0.21%, reaching values of free glycerol below 0.02% in the intermediate biodiesel, thus complying with the European standard EN 14214.

Índice

Índice	i
Nomenclatura.....	ii
Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	iii
1. Introdução e objetivos	1
2. Biodiesel.....	3
2.1 Produção de biodiesel.....	3
2.2 Matérias-primas.....	5
2.3 Propriedades do biodiesel.....	6
2.4 Vantagens e desvantagens do biodiesel	7
3. Prio Biocombustíveis	9
3.1 Descrição processo Prio	9
3.2 Problemática do processo de separação do glicerol do biodiesel	12
3.3 Parâmetros que afetam a separação do glicerol do biodiesel.....	12
3.4 Novo processo de purificação	14
3.5 Diagrama da nova unidade de purificação.....	15
4. Centrifugação como processo de purificação.....	17
4.1 Centrífugas industriais	17
4.2 Comissionamento da centrífuga na Prio Biocombustíveis	20
5. Procedimento experimental.....	23
5.1 Determinação das densidades	23
5.2 Determinação do teor de glicerol livre	23
6. Estudo do método de determinação do teor em glicerol	27
7. Resultados e discussão	29
7.1 Teor de glicerol livre na entrada da centrífuga vs parâmetros processuais	29
7.2 Teor de glicerol livre nas correntes de entrada e saída da centrífuga e no produto intermediário.....	31
7.3 Análise e otimização dos parâmetros da centrífuga.....	35
8. Conclusões	43
9. Sugestões para trabalhos futuros	45
10. Referências bibliográficas	47

Nomenclatura

Acrónimos

ATEX	Atmosfera explosiva
UCO	<i>Used Cooking Oils</i>
FFA	<i>Free Fatty Acids</i>
FAME	<i>Fatty Acids Methyl Esters</i>
ETARi	Estação de tratamento de águas residuais industriais
DCS	<i>Distributed Control System</i>

Símbolos

β	Constante para determinação do diâmetro da interface real
ν	Constante para determinação da contrapressão real
ρ_L	Densidade da fase leve (kg/m^3)
ρ_P	Densidade da fase pesada (kg/m^3)
r_1	Raio do prato da fase pesada (mm)
r_2	Raio da interface fase pesada-fase leve (mm)
r_4	Raio do prato da fase leve (mm)

Índice de figuras

Figura 1 - Reação genérica de transesterificação	3
Figura 2 - Processo convencional da produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. [13]	5
Figura 3 - Áreas de negócio da Prio Energy.....	9
Figura 4 - Representação esquemática do processo produtivo Prio Biocombustíveis	11
Figura 5 - Diagrama esquemático da nova unidade de separação.....	15
Figura 6 - Ilustração de um modelo de centrífuga de discos com um motor vertical.[25]..	18
Figura 7 - Representação esquemática de uma centrífuga de discos [23].....	18
Figura 8 - Representação da interface fase pesada - fase leve.....	19
Figura 9 - Parâmetros manipulados na optimização da centrífuga industrial.....	21
Figura 10 – Teor de glicerol livre real versus teor de glicerol livre medido	27
Figura 11 - Teor de glicerol livre à entrada da centrífuga em função da percentagem de óleo usado na formulação.	29
Figura 12 - Teor de glicerol à entrada em função do caudal do processo	30
Figura 13 - Teor de glicerol livre à entrada e saída da centrífuga.....	31
Figura 14 - Redução do teor de glicerol entre a entrada e a saída da centrífuga.	32
Figura 15 - Teor de glicerol livre da fase pesada e da fase de entrada da centrífuga ao longo do tempo.	33
Figura 16 - Representação gráfica do teor de glicerol livre na saída da centrífuga e no biodiesel intermédio	34
Figura 17 - Redução do teor de glicerol livre em função do diâmetro da interface fase pesada-fase leve.....	35
Figura 18 – Diâmetro da interface e da redução do teor de glicerol livre ao longo do tempo.	36
Figura 19 - Redução do teor de glicerol livre para cada conjunto de pratos utilizado.	37
Figura 20 - Densidades obtidas da fase pesada e da saída da centrífuga e a respetiva interface. Condições de temperatura entre 30 e 40°C.....	39

Índice de tabelas

Tabela 1 - Comparação dos diferentes catalisadores utilizados na produção de biodiesel [12]	4
Tabela 2 - Parte das especificações gerais aplicáveis ao biodiesel e métodos de ensaio [5].	7
Tabela 3 - Médias e desvios padrões do teor de glicerol livre de entrada, saída e redução para cada conjunto de pratos.	38
Tabela 4 – Efeito da contrapressão na saída da centrífuga nas densidades e no diâmetro da interface.	41

1. Introdução e objetivos

A crescente preocupação com os impactos ambientais devido ao aumento de emissões de poluentes provenientes do uso de produtos petrolíferos, o aumento do preço destes e o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, levaram nas últimas décadas a um esforço considerável para identificar fontes alternativas de energia renovável. [1] Entre outros, a comunidade científica tem apostado no estudo dos biocombustíveis. O termo biocombustível pode ser referido a um combustível sólido (biochar), líquido (etanol, óleos vegetais e biodiesel) ou gasoso (biogás, *biosyngas* e biohidrogénio), que é predominantemente produzido por biomassa. [2]

O biodiesel, um biocombustível líquido, tem-se tornado um produto atrativo pois, para além de ser uma alternativa ao diesel petrolífero, também apresenta benefícios ambientais e é produzido a partir de fontes renováveis. O seu custo é, no entanto, uma das desvantagens comerciais à sua produção, devido às matérias-primas utilizadas, que incluem maioritariamente os óleos virgens como o óleo de palma ou soja. Estes óleos têm provocado bastante polémica, uma vez que esta matéria-prima se destina também a fins alimentares, o que poderá levar a um aumento do preço dos produtos alimentares. [3] Os óleos alimentares usados surgem assim como um dos resíduos que se tornou numa opção atrativa para a indústria do biodiesel. No entanto, as condições ótimas de produção de biodiesel não são consistentes, uma vez que dependem fortemente das propriedades do óleo usado. [1]

Um dos problemas que surge no processo de produção de biodiesel com o uso dos óleos usados é um maior teor de glicerol livre no produto intermédio. O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um líquido incolor, inodoro, viscoso e adocicado, derivado de fontes naturais ou petroquímicas. [4] A presença de glicerol livre no biodiesel promove problemas no motor, como a sua corrosão e problemas na injeção, além de libertar gases poluentes. O biodiesel deve, portanto, ser purificado, até que a concentração de glicerol esteja abaixo de valores definidos pela norma EN14214. [5]

O presente trabalho foi desenvolvido na Prio Biocombustíveis e tem como objetivo o estudo e análise do processo de purificação do biodiesel, por meio de uma nova unidade introduzida no

processo, uma centrífuga industrial, para formulações com óleos vegetais usados, com vista à otimização da sua operação, definindo-se os seguintes objetivos:

- (i) Efetuar o levantamento de parâmetros do processo de produção de biodiesel, de forma a angariar informação sobre o processo;
- (ii) Realização de um programa de análise aos produtos finais e produtos intermédios, dando continuidade a trabalhos previamente realizados na empresa;
- (iii) Tratamento estatístico dos dados e respetiva validação de resultados. Seleção dos parâmetros adequados para monitorização do processo.
- (iv) Desenvolvimento de estudos para otimização do processo realizando uma correlação dos dados experimentais em função dos parâmetros operacionais mais adequados e anteriormente selecionados.

Este trabalho foi realizado na empresa Prio Biocombustíveis, no âmbito de um estágio curricular do Mestrado Integrado em Engenharia Química.

No presente trabalho, os principais tópicos a serem abordados estão organizados da seguinte forma: No capítulo 2 desenvolve-se o tema do biodiesel como biocombustível, nomeadamente a sua produção, as matérias-primas utilizadas, as suas propriedades e principais vantagens e desvantagens. No capítulo 3, apresenta-se o processo de produção de biodiesel da Prio Biocombustíveis, aprofundando essencialmente o processo de purificação do biodiesel. O capítulo 4 aborda a centrifugação como processo de purificação e o comissionamento da centrífuga na Prio Biocombustíveis. No capítulo 5 apresenta-se o procedimento experimental para determinação do teor de glicerol livre e densidades das amostras e no capítulo 6 um estudo do método de determinação do teor em glicerol. No capítulo 7 são apresentados os principais resultados deste trabalho, nomeadamente o efeito de determinados parâmetros processuais no teor de glicerol livre na entrada da centrífuga e a análise e otimização dos parâmetros associados à centrífuga. Finalmente, no capítulo 8 são apresentadas as principais conclusões do trabalho e no capítulo 9 um conjunto de sugestões para futuros trabalhos.

2. Biodiesel

O interesse no uso de combustíveis renováveis começou com o uso direto de óleos vegetais como alternativa ao diesel, quando há cerca de 100 anos Rudolph Diesel utilizou óleo de amendoim num motor de ignição por compressão [6][7]. No entanto, verificou-se através de vários estudos que o uso direto nos motores apresentava muitos problemas devido à alta viscosidade dos óleos vegetais. [6]

2.1 Produção de biodiesel

Para que os óleos vegetais sejam uma fonte alternativa viável ao diesel é necessário alterar as suas propriedades físicas e químicas. Quimicamente, os óleos vegetais e as gorduras animais são compostas essencialmente por moléculas de triglicerídeos, nos quais a cada três grupos de ácidos gordos são ésteres ligados a uma molécula de glicerol. [6] Têm sido estudados quatro métodos para se reduzir a viscosidade dos óleos vegetais: a mistura direta dos óleos com diesel, microemulsão, pirólise e por fim o método mais utilizado, a transesterificação. [8][9]

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação entre uma gordura ou óleo vegetal (triglicerídeos) com um álcool para formar ésteres e glicerol. É normalmente utilizado um catalisador para melhorar o rendimento e a velocidade da reação. Dado que a reação de transesterificação é reversível é necessário assegurar um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos. Consiste numa sequência de três reações consecutivas reversíveis onde os triglicerídeos são convertidos a diglicerídeos, os diglicerídeos são convertidos a monoglicerídeos e estes por fim são convertidos a glicerol. Em cada passo é produzida uma molécula de éster e então três moléculas ésteres são produzidas para uma de triglicerídeo [6]. Genericamente, a reação de transesterificação pode ser representada como presente na figura 1.

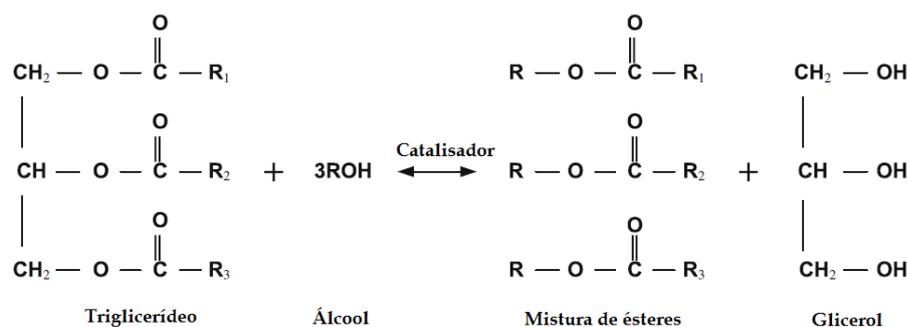


Figura 1 - Reação genérica de transesterificação

As variáveis que afetam a reação de transesterificação são a quantidade de ácidos gordos livres, tipo de catalisador e concentração, razão molar do álcool para o óleo e o tipo de álcool, tempo de reação e temperatura, agitação da mistura e efeito do uso de co-solventes orgânicos [7].

Relativamente ao tipo de catalisador, a transesterificação geralmente é realizada através de uma catálise ácida, básica ou enzimática. Os catalisadores podem ser homogêneos como o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e ácido sulfúrico e heterogêneos como as lípases, CaO e MgO [6].

A transesterificação enzimática com uso de lípases ultrapassa alguns problemas da comum transesterificação alcalina, como a difícil recuperação do glicerol e o tratamento das águas residuais. No entanto, este método apresenta como principal problema o elevado custo da produção da lipase, o que o torna economicamente não viável. [10] Vários estudos têm mostrado que o uso de catalisadores alcalinos homogêneos é mais favorável apesar das dificuldades na separação e purificação do biodiesel. [11]

Na tabela 1 está presente uma comparação dos diferentes catalisadores que se podem usar na transesterificação. [12]

Tabela 1 - Comparação dos diferentes catalisadores utilizados na produção de biodiesel [12]

Variável	Catalisador básico	Catalisador ácido	Catalisador lipase	Álcool supercrítico	Catalisador heterogêneo
Temperatura de reação (°C)	60-70	55-80	30-40	239-385	180-220
Ácidos gordos livres na matéria prima	Saponificação	Ésteres	Metil Ésteres	Ésteres	Não influencia
Conversão em metil éster	Normal	Normal	Alta	Bom	Normal
Recuperação glicerol	Difícil	Difícil	Fácil	-	Fácil
Purificação do metil éster	Lavagem	Lavagem	Nenhuma	-	Fácil
Custo do catalisador	Barato	Barato	Relativamente caro	Médio	Potencialmente barato

Os passos principais para a produção de biodiesel através de óleos vegetais são o pré-tratamento do óleo bruto, seguido da reação de transesterificação e da separação biodiesel do glicerol, posteriormente o biodiesel é lavado e secado e o glicerol purificado, como representado esquematicamente na figura 2. [13]

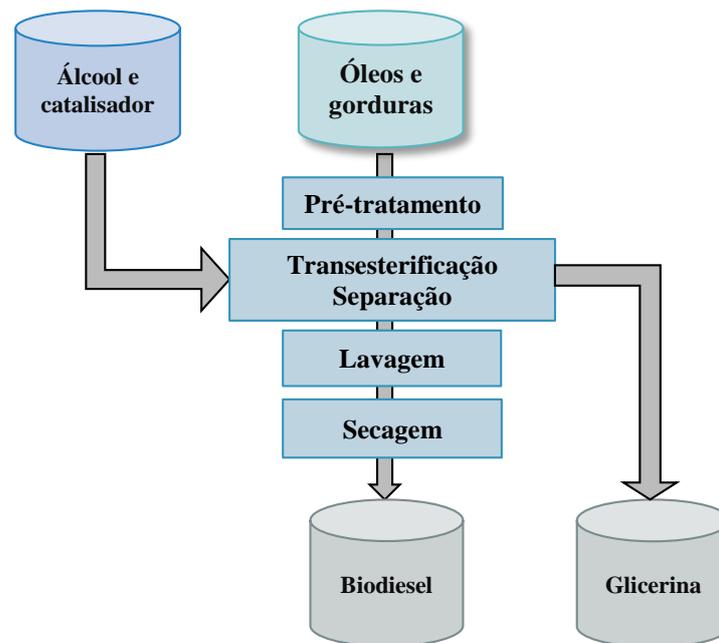


Figura 2 - Processo convencional da produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. [13]

2.2 Matérias-primas

As matérias-primas a utilizar na produção de biodiesel é um ponto importante a ter em conta uma vez que representam cerca de 75% do custo total de produção de biodiesel. [3][14]

O biodiesel pode ser distinguido conforme a origem da biomassa que utiliza. De acordo com as matérias primas usadas na produção, o biodiesel pode ser classificado como:

- Biodiesel de primeira geração – Óleo de soja, colza, palma, etc.
- Biodiesel de segunda geração – Óleos usados, óleo de jatrofa, mahua, jojoba, etc.
- Biodiesel de terceira geração – Óleos de algas.

O biodiesel de primeira geração, que utiliza óleos virgens como o óleo de soja, colza ou palma, tem provocado bastante polémica, uma vez que a sua matéria-prima se destina também a fins alimentares o que poderá levar a um aumento do preço dos produtos alimentares. A produção de biodiesel de primeira geração também gera impactos negativos no ambiente, uma vez que são necessárias grandes áreas para o cultivo da matéria-prima, levando por exemplo à desflorestação.

O biodiesel de segunda geração deriva de fontes não alimentares, como óleo de Jatrofa e Jojoba. Os óleos usados e gorduras animais também podem ser considerados deste tipo de biodiesel. Estes óleos têm um menor impacto ambiental e económico em relação aos de primeira geração. Os óleos usados apesar de serem uma fonte alternativa atrativa apresentam algumas desvantagens para a produção de biodiesel, nomeadamente para a reação de transesterificação, uma vez que contêm uma elevada quantidade de ácidos gordos livres. [14]

O biodiesel de terceira geração utiliza como matéria-prima óleo de algas, que se tem tornado numa alternativa promissora pela sua alta eficiência fotossintética. Além da sua reprodução rápida, são mais fáceis para cultivar que os outros tipos de plantas e produzem biodiesel com rendimentos elevados e com menor impacto ambiental. [3] Existem limitações para uma utilização em grande escala desta matéria-prima como a colheita das microalgas, a dificuldade dos processos de extração do óleo, e o fornecimento de dióxido de carbono para se obter uma elevada eficiência de produção. Além disso, a luz, nutrientes, temperatura, níveis de dióxido de carbono e oxigénio precisam de ser ajustados para proporcionar as condições ótimas para a produção de óleo. Portanto, é necessário um investimento considerável no desenvolvimento tecnológico e perícia técnica antes do biodiesel de terceira geração ser economicamente viável e poder ser utilizado a grande escala.[15] [14]

2.3 Propriedades do biodiesel

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres monoalquilos de ácidos gordos. As principais propriedades físico-químicas são idênticas ao diesel convencional. Assim, este pode ser usado puro ou misturado em quaisquer proporções com o diesel, em motores com poucas ou nenhuma alteração. Ao biodiesel puro, ou seja, 100% biodiesel dá-se a designação de B100. Uma mistura entre biodiesel e diesel é designada de BXX, onde XX é a percentagem volúmica de biodiesel na mistura, isto é, se tem 20% de biodiesel e 80% de diesel designa-se B20. [2][16]

A qualidade do biodiesel puro é regulada através da norma europeia EN14214. [5] Esta norma impõe limites para diversos parâmetros físicos e químicos e define quais os métodos de análise que devem ser utilizados para a avaliação desses parâmetros. Parte da norma encontra-se sumariada na tabela 2.

Tabela 2 - Parte das especificações gerais aplicáveis ao biodiesel e métodos de ensaio [5]

	Unidade	Limites		Métodos de ensaio
		Mínimo	Máximo	
Teor de FAME	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Massa volúmica a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Glicerol livre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN14106
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Teor de água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937

2.4 Vantagens e desvantagens do biodiesel

São várias as vantagens do uso de biodiesel face ao diesel petrolífero, e a mais importante é este ser benéfico ambientalmente. O biodiesel para além de ser renovável e biodegradável, reduz as emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e partículas em comparação com o diesel petrolífero. As reduções destas emissões aumentam quando se aumenta a quantidade de biodiesel utilizado na mistura com o diesel. A ausência de enxofre elimina a emissão de gases de enxofre como os mercaptanos e o dióxido de enxofre. [6][9]

O biodiesel tem um maior índice cetano que o diesel, sendo esta propriedade importante pois reduz o tempo que é necessário para ocorrer a ignição, levando a uma combustão mais eficiente, e assim reduz emissões de hidrocarbonetos e partículas. A maior quantidade de oxigénio no biodiesel também melhora a combustão e diminui o potencial de oxidação. Além disso, o biodiesel é um melhor lubrificante que o diesel fóssil e o seu uso pode aumentar o tempo de vida do motor. [6] O facto de não ser tóxico e ter um ponto de inflamação alto torna o seu armazenamento e transporte seguro.

Embora o biodiesel seja visto como uma excelente alternativa aos combustíveis fósseis, possui algumas desvantagens que são importantes referir. Devido ao seu mais elevado ponto de turvação e ponto de fluidez, o biodiesel pode dificultar a sua utilização em regiões com climas mais frios. [13]

O biodiesel é genericamente uma melhor opção ambiental, mas as emissões de óxido de nitrogénio aumentam com o aumento deste na mistura. Para além disto uma grande desvantagem face ao diesel petrolífero é o seu custo, que dependendo do custo das matérias primas pode ter problemas em competir com o preço do diesel. [9]

3. Prio Biocombustíveis

A Prio Biocombustíveis, criada em 2006, pertence à Prio Energy. Distribui e comercializa combustíveis líquidos e conta com um terminal de tanques em Aveiro com armazenagem e logística primária independente e uma fábrica de biodiesel. É uma empresa com capital 100% português, pertencente à Oxy Capital, e é a única gasolinera ibérica com a tripla certificação QSA (Qualidade, Segurança e Ambiente). [17] A Prio Energy possui 7 áreas de negócio (figura 3).



Figura 3 - Áreas de negócio da Prio Energy

A unidade de produção de Biodiesel tem capacidade para 113 880 ton/ano e um laboratório de controlo de qualidade para assegurar que a especificação do biodiesel final cumpra com a norma EN14214. [18]

3.1 Descrição processo Prio

Para produção de biodiesel a Prio utiliza misturas de óleo vegetal usado com outros óleos vegetais (soja e colza). O tipo de formulação vai depender da estação do ano, da disponibilidade e do preço da matéria prima e da especificação de produto que o cliente exigir.

A Prio tem dividido os seguintes processos:

- Processo 9 – Neutralização
- Processo 10 – Transesterificação, separação e lavagem

- Processo 11 – Secagem do éster
- Processo 12 – Pré-tratamento da glicerina aquosa
- Processo 14 – Desidratação da glicerina

Neutralização: Antes de se iniciar a produção propriamente dita do biodiesel, é necessário um processo de neutralização da mistura dos óleos. Os óleos, principalmente os óleos usados, na sua forma bruta contêm FFA (*Free Fatty Acids*) em valor demasiado elevado para ser usado na reação de transesterificação. Desta forma, nesta etapa, adiciona-se um ácido e uma base para que seja reduzido o teor em FFA originando sabões, que são removidos posteriormente por processos mecânicos. O óleo é lavado com água, sendo posteriormente sujeito a um processo de secagem a vácuo para remoção da água residual. Assim, deste processo resultam o óleo neutro, sabões, e um efluente aquoso enviado para a ETARi (Estação de Tratamento de Águas Residuais).

Transesterificação e Separação de Fases: Posteriormente ocorre a reação de transesterificação de acordo com a tecnologia Lurgi. A transesterificação é baseada numa reação química de triglicerídeos com um álcool, em presença de um catalisador alcalino, dando origem ésteres metílicos de ácidos gordos (*Fatty Acid Methyl Esters - FAME*) e glicerina. Após a reação, os produtos biodiesel e glicerina são separados por decantação gravítica devido à sua insolubilidade por possuírem densidades diferentes.

Lavagem: Após a etapa de separação, o biodiesel é acidificado com ácido diluído evitando a formação de espumas ou emulsões e segue para o processo de lavagem com água. Esta etapa é importante para a remoção de contaminantes na corrente de biodiesel, nomeadamente a glicerina e o álcool.

Secagem do éster: A fase rica em FAME passa por um processo de secagem que tem como objetivo a remoção da água até aos valores desejados impostos pelas especificações do biodiesel.

Pré-tratamento e desidratação da glicerina: A fase rica em glicerina e metanol, que é adicionado em excesso para melhorar a conversão da reação, juntamente com a fase aquosa da lavagem, são encaminhadas para uma coluna de destilação de maneira a recuperar o excesso de álcool, libertando-o da fase rica em glicerina. A glicerina por sua vez passa por um processo de desidratação para posteriormente ser vendida. A água aproveitada desta etapa é a água utilizada no processo de lavagem do biodiesel.

No processo 10 introduziu-se um novo processo de separação que vai ser apresentado no capítulo 4.

Na figura 4 está esquematizado o processo produtivo. O processo que vai ser analisado neste trabalho é o que corresponde à etapa de transesterificação.

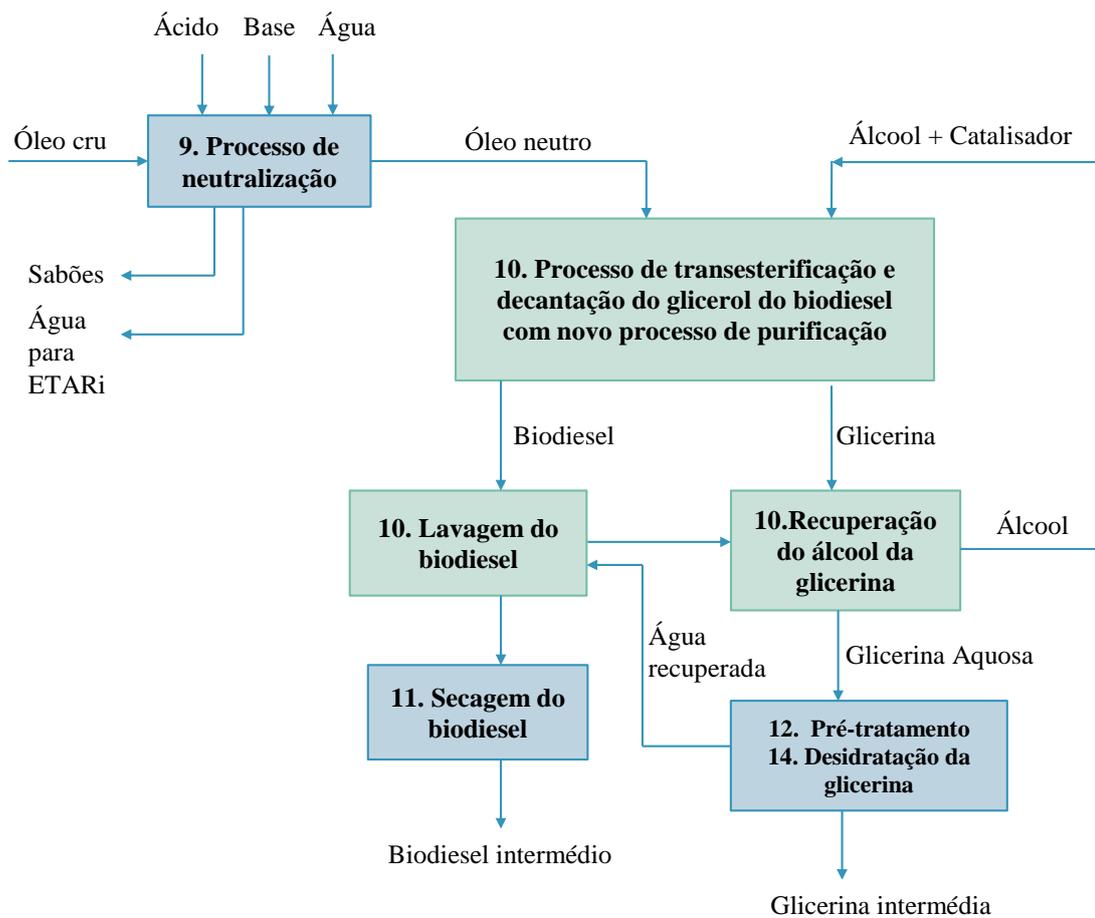


Figura 4 - Representação esquemática do processo produtivo Prio Biocombustíveis

3.2 Problemática do processo de separação do glicerol do biodiesel

A fábrica Prio foi desenvolvida pela Lurgi para produzir apenas com óleo de colza, tendo sido apenas no ano 2011 que apostou na incorporação de óleos alimentares usados. Uma vez que a fábrica não estava dimensionada para essa matéria prima, surgiram no processo alguns problemas: 1) devido ao UCO ter teores de FFA mais elevados, levou a problemas na etapa de neutralização do óleo, traduzindo num óleo neutro de pior qualidade, levando a um incremento do valor ácido do biodiesel intermédio; 2) devido à formação de sabões, prejudicou-se a separação do biodiesel e glicerina, apresentando-se assim um maior valor de glicerol livre no produto intermédio; 3) situações de uma maior contaminação. Estes últimos parâmetros são muito importantes na especificação do produto final, que têm de ser cumpridos como presente na norma EN-14214, conforme a tabela 2.

O valor ácido foi recentemente estabilizado, através de um estudo que permitiu prever o mais cedo possível as variações na composição da matéria-prima, de forma a controlar este parâmetro no produto intermédio. Relativamente à contaminação, otimizou-se a etapa de lavagem e filtragem, que ajudaram num controlo deste parâmetro. Interessa agora proceder-se ao estudo da separação do glicerol do biodiesel, uma vez que se quer um valor deste no produto final inferior ao definido pela norma EN-14214 [5].

3.3 Parâmetros que afetam a separação do glicerol do biodiesel

A separação das fases biodiesel-glicerina é a primeira etapa de recuperação do produto na produção de biodiesel após a transesterificação. Este processo é baseado no facto de estes dois produtos serem pouco solúveis e na sua diferença de densidades. A densidade do glicerol é dependente da quantidade de água, catalisador e álcool presente. [19] A diferença de densidades faz com que se possam ser aplicadas técnicas simples como decantação gravítica e centrifugação.[12]

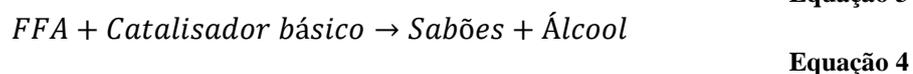
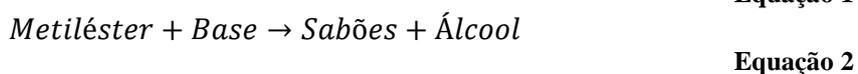
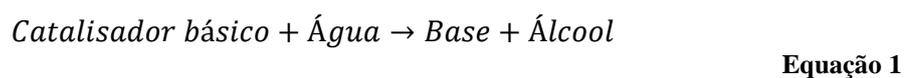
O biodiesel nesta fase contém muitas impurezas, como glicerol livre, glicerídeos (i.e, o conjunto dos tri, di e monoglicéridos que não reagiram) o álcool que não reagiu, catalisador e ainda água e sabões. Como já foi dito, é necessário remover estas impurezas uma vez que vão afetar o funcionamento do motor dos veículos. Assim, o biodiesel segue para uma etapa de lavagem, onde o objetivo é remover estas impurezas.

A separação do glicerol do biodiesel pode ser influenciada por diversos fatores como a agitação durante a reação, temperatura, quantidade de excesso de álcool, formação de uma emulsão, solubilidade do biodiesel no glicerol e solubilidade do glicerol no biodiesel. [12] A separação de fases ocorre instantaneamente, no entanto, as impurezas das matérias primas podem levar à formação de uma emulsão e retardar a sedimentação do glicerol. A adição de sais e a centrifugação podem ajudar na quebra da estabilidade desta emulsão e aumentar a eficiência da separação. [20] Recentemente, certos autores aplicaram também a radiação micro-ondas para acelerar esta separação e, nos casos em que a decantação do glicerol não ocorre, a adição de glicerol puro mostrou ser um bom método para acelerar e completar a separação do glicerol. [20]

Efeito da água e dos ácidos gordos livres

A presença de água e ácidos gordos livres nos óleos e gorduras trazem bastantes problemas para a transesterificação. Quando a água está presente no processo, pode hidrolisar os triglicerídeos a diglicerídeos e formar ácidos gordos livres.

Por outro lado, elevados teores em água do óleo neutro, reagem com o catalisador, dissociando-o numa base e num álcool (Equação 1). Esta base, reagindo com os FFA e/ou metiléster origina igualmente a formação de sabões (Equação 2 e 3). De igual forma, quando um catalisador alcalino está presente, os FFA vão reagir para formar sabões (Equação 4).



O excesso de formação de sabões leva a um aumento do consumo de catalisador e à redução da sua eficiência. Por outro lado, a formação de sabões aumenta a dificuldade de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. A dificuldade de separação do glicerol ocorre no processo industrial, na etapa de decantação, originando três situações: formação de uma camada compacta de sabões entre a fase glicerol e biodiesel, formação de uma emulsão de sabões entre a fase glicerol e biodiesel, e uma mistura de ambas. [21]

A presença de sabões em larga quantidade pode causar dificuldades também na purificação do biodiesel, onde se dá a separação da fase éster (não polar) da água (fase polar) porque os sabões sódio formados são um forte agente tensioativo. A sua presença reduz a tensão superficial e impede a coalescência das gotas de biodiesel, levando à formação de uma emulsão óleo em água.[22]

Efeito do tipo de matéria prima

Para além das diferentes propriedades dos óleos vegetais virgens que requerem por isso diferentes tratamentos, a variabilidade do óleo usado é um dos fatores que pode trazer problemas inesperados ao processo. Verificou-se através do histórico de dados monitorizados pela empresa, que o tipo de matéria-prima usada afeta a separação do glicerol, mais especificamente a purificação na lavagem. A formulação que apresenta mais irregularidades era a combinação de colza e óleo usado, o que não acontece para a formulação de soja com óleo usado.

3.4 Novo processo de purificação

Devido a valores de glicerol livre superiores ao especificado no biodiesel intermédio houve a necessidade de desenvolver um novo processo de purificação.

Em dezembro de 2015 procurou-se um tecnólogo, especializado em unidades de produção de biodiesel, para abordar esta temática de soluções para remover glicerol livre do biodiesel intermédio.

Até lá para cumprir o valor da norma EN14214 a Prio teve de produzir a caudais mais baixos, reprocessar algum biodiesel, baixar a incorporação de UCO (*Used Cooking Oils*), para que este parâmetro estivesse dentro de controlo, o que não é de todo o que se pretende. Era urgente procurar uma solução que permitisse à Prio Biocombustíveis trabalhar na sua capacidade máxima, possibilitando o aumento da percentagem de UCO no processo.

Vários estudos preliminares levaram a conclusões por parte do tecnólogo, que lhe permitiu formalizar uma sugestão de projeto que iria de encontro ao pretendido pela Prio, que consistia na implementação de um novo processo de purificação, uma centrífuga industrial.

3.5 Diagrama da nova unidade de purificação

Na figura 5 está representado um diagrama esquematizado correspondente à nova unidade implementada, visando incrementar a eficiência do processo de separação do glicerol da mistura de FAME.

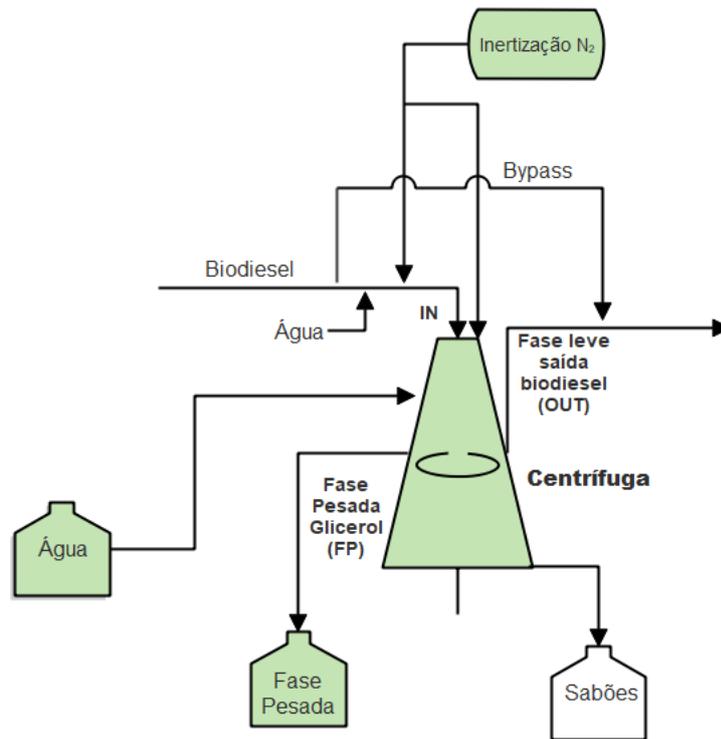


Figura 5 - Diagrama esquemático da nova unidade de separação

A área onde foi implementada a centrífuga, é considerada uma zona ATEX, existe uma corrente de azoto que a inertiza continuamente. Desta forma sempre que exista o arranque deste equipamento, ou seja em vazio, há uma inertização inicial da linha de entrada, centrífuga e equipamentos adjacentes. Além do selo de gás inerte, feito com azoto, esta centrífuga contém uma selagem de água.

A corrente de entrada na centrífuga, designada por *IN*, contém biodiesel, glicerol, sabões, álcool e catalisador. Para ajustar densidades e também para as descargas programadas (para lavagens da centrífuga) há uma corrente de entrada de água que entra na corrente *IN*, em contínuo no caso de ajuste de densidade ou intermitente no caso de descargas.

As correntes de saída da centrífuga são três, nomeadamente biodiesel, designado por *OUT* que após separação na centrífuga contém menor teor de glicerol livre e sabões. A corrente de fase pesada, designada de *FP*, contém glicerol e água quando esta for adicionada à centrífuga. Os sabões também estão maioritariamente nesta corrente, assim como álcool e catalisador. Este produto é armazenado no tanque de fase pesada.

Esta centrífuga tem a possibilidade de efetuar descargas periódicas, para eliminar alguns sabões (sólidos) que se podem ir acumulando no seu interior. Esta corrente é recebida pelo tanque de sabões.

Quando este equipamento não está em funcionamento é utilizada a corrente de bypass, continuando assim com a produção de biodiesel.

4. Centrifugação como processo de purificação

4.1 Centrífugas industriais

As centrífugas são tipicamente usadas para separar sólidos de líquidos, mas são capazes também de separar líquidos imiscíveis de densidades diferentes. Numa centrífuga a separação ocorre ao submeter a mistura a uma força centrífuga. A fase mais densa vai ser preferencialmente separada para a parte mais exterior da centrífuga, enquanto a mais leve permanecerá na parte interna. [23]

A escolha do tipo e tamanho de centrífuga apropriados ao processo depende do grau de separação necessário num sistema específico. A viscosidade do líquido tem implicações importantes na escolha do tamanho da centrífuga, uma vez que os fluidos de maior viscosidade são mais difíceis de manusear. [23] Existem diferentes tipos de centrífugas para separação do tipo líquido-líquido, como a centrífuga de cesto, a centrífuga *solid-bowl* e a centrífuga de discos, sendo a mais comum a centrífuga de discos, que é o tipo implementado no processo da Prio Biocombustíveis. [24]

Em comparação com a maioria de centrífugas industriais, as de discos operam com velocidades mais altas. Em consequência, as centrífugas de discos são destinadas a separações que requerem muita precisão, especialmente para separações com partículas muito finas e em baixa concentração. Este tipo de centrífugas também permite separar suspensões de sólidos/líquidos com diferenças de densidades muito pequenas. [23] As centrífugas de discos devem ser utilizadas especificamente em operações contínuas, e deve ser feita uma limpeza dos sólidos periodicamente. Um esquema da centrífuga de discos encontra-se na figura 6.

Uma centrífuga de discos normalmente consiste num tambor que contém a mistura (1), um eixo de transmissão e rolamentos do eixo de transmissão (2), um mecanismo de acionamento (motor elétrico) e um invólucro para separar os produtos separados.

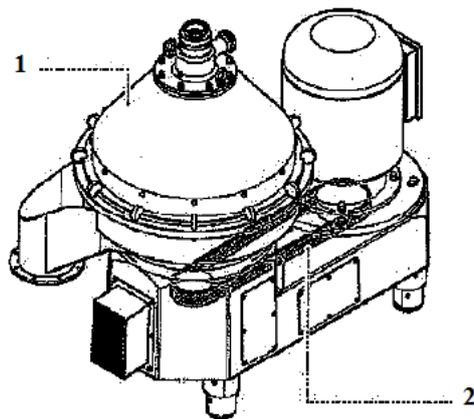


Figura 6 - Ilustração de um modelo de centrífuga de discos com um motor vertical.[25]

Esta tipologia de separador gera uma elevada força centrífuga que, aplicada ao princípio da sedimentação, dá origem a um processo eficiente de separação. A mistura a ser separada passa através dos discos cónicos onde ocorre sedimentação. O processo de separação ocorre em 5-10 segundos, dependendo do modelo do equipamento. [25]

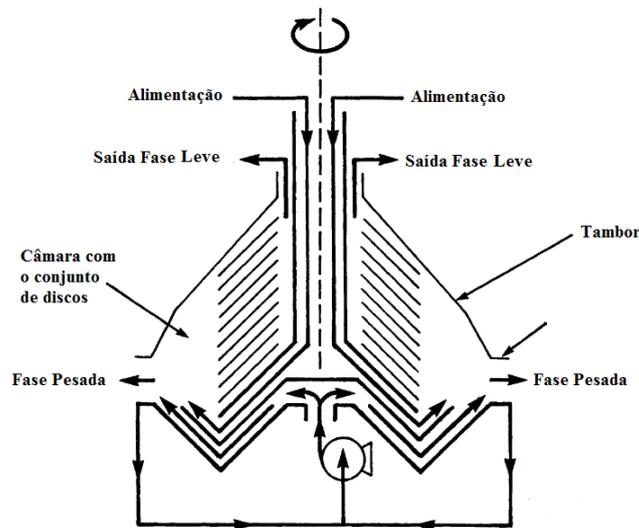


Figura 7 - Representação esquemática de uma centrífuga de discos [23]

O funcionamento de uma centrífuga de discos está esquematizado na figura 7. O produto a ser centrifugado é introduzido no tambor pela parte superior através de um tubo de alimentação e é acelerado à velocidade de rotação máxima. Através do conjunto de discos (ou pratos) no tambor, o fluxo do produto divide-se em várias camadas finas e cria uma grande superfície. Dentro do conjunto de discos, ocorre a separação do líquido mais denso do líquido mais leve.

Simultaneamente separam-se os sólidos. Devido à elevada força centrífuga, os sólidos separados depositam-se na periferia do tambor. Através de um sistema hidráulico na parte inferior do tambor, os sólidos separados são expulsos periodicamente, através de um tempo de descarga pré-definido. A fase leve flui do pacote de discos para um impulsor e é descarregada sob pressão através do mesmo.

Podem ser usadas instalações de inertização quando é necessário evitar a emissão de vapores para a atmosfera ou a entrada de ar na instalação. Esta é a situação da centrífuga utilizada na Prio Biocombustíveis, quando esta começa um novo ciclo de funcionamento. Este parâmetro é importante uma vez que há um perigo de explosão no processamento de substâncias cujos vapores em contacto com o oxigénio do ar formam uma mistura potencialmente inflamável.

Nestas separações, a posição da barreira de transbordo na saída da centrífuga (interface) é muito importante para obter-se a separação desejada. Para ajustar o valor do diâmetro da interface podem ser alterados os discos (ou pratos) da fase leve e pesada. [26]

Cálculo da interface

Para o cálculo do raio da interface (r_2), as variáveis importantes são as densidades da fase pesada, ρ_p , e da fase leve, ρ_L , raio do prato da fase pesada, r_1 , e raio do prato da fase leve, r_4 .

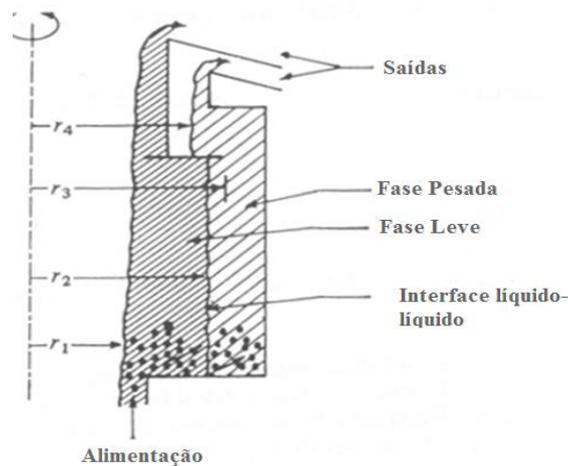


Figura 8 - Representação da interface fase pesada - fase leve

Para assim localizar a interface entre as duas fases, deve ser feito um balanço de pressões nas duas camadas (figura 8). Na interface líquida em r_2 , a pressão exercida pela fase leve de espessura $r_2 - r_1$ é igual à pressão da fase pesada de espessura $r_2 - r_4$. Sabendo a força aplicada no fluido, integrando e resolvendo para a localização da interface, resulta a equação 5. [27]

$$\text{Raio interface } (r_2) = \sqrt{\frac{\rho_L \times r_4^2 - \rho_P \times r_1^2}{\rho_L - \rho_P}}$$

Equação 5

$$\text{Diâmetro interface} = 2 \times \text{Raio interface}$$

Equação 6

A importância do cálculo da interface fase leve-fase pesada é, como já se referiu, para controlar a separação desejada. Esta interface determinará a posição onde ocorrerá o equilíbrio entre as duas fases. Se este diâmetro for elevado mais produto leve poderá sair juntamente com o produto pesado, mas assim assegura-se menos produto pesado a sair com o produto leve.

4.2 Comissionamento da centrífuga na Prio Biocombustíveis

De julho a dezembro de 2016 foram instalados todos os equipamentos desta nova unidade, incluindo parte elétrica e de instrumentação. Em inícios de dezembro iniciou-se o comissionamento, sendo que várias análises laboratoriais ao biodiesel foram realizadas com vista à minimização dos valores de glicerol livre.

São vários os parâmetros que podem ser manipulados na centrifugação e com isto afetar a separação da fase pesada da fase leve (figura 9), como o diâmetro do prato da fase leve e da fase pesada, a contrapressão na saída do produto leve, a adição de água e o tempo de descargas. Outras características que podem ser importantes para a separação são as intrínsecas do equipamento, mas que não são manipuladas como a velocidade de rotação, amperagem do motor, temperatura dos rolamentos, temperatura do selo e vibração.

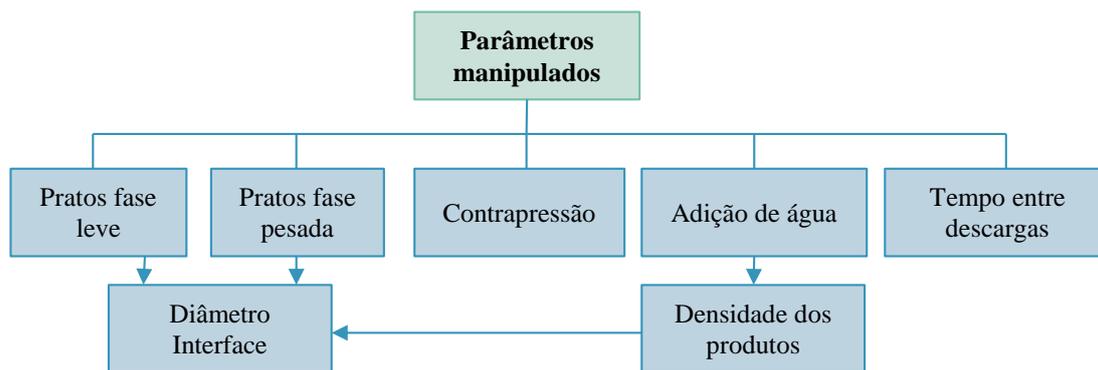


Figura 9 - Parâmetros manipulados na otimização da centrífuga industrial

Relativamente ao período de descargas (ou lavagens), concluiu-se que este não era necessário uma vez que a quantidade de sólidos presentes era quase nula, não sendo necessário a lavagem da centrífuga. Com estas paragens para descargas de sólidos o processo de produção de biodiesel continuava pela utilização do *bypass*, conforme o diagrama da figura 5.

A adição de água afeta a densidade do produto da fase pesada e da fase leve de saída. Estas densidades juntamente com os raios do prato da fase leve e fase pesada são fundamentais para a determinação da posição da interface, segundo a equação 6.

Mecanicamente, na centrífuga, foram testados pratos da fase pesada, fazendo variar alguns parâmetros de ajuste do equipamento, tais como contrapressão e a adição de água. Esta primeira etapa de comissionamento trouxe resultados positivos em relação à redução de glicerol livre no biodiesel, no entanto verificou-se alguns momentos em que havia instabilidade, traduzindo-se por não existir redução de glicerol livre.

Em inícios de fevereiro deu-se início à realização do estágio, com vista à monitorização da nova unidade e posterior otimização. Ao longo deste trabalho, foram utilizados três pontos de amostragem da centrífuga: entrada (IN), saída (OUT) e fase pesada (FP). Este trabalho consiste na análise do comportamento deste equipamento, a centrífuga, com variação de diversos parâmetros do processo, para maximizar a redução do teor de glicerol livre.

5. Procedimento experimental

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais e metodologias utilizadas na quantificação e caracterização do biodiesel após separação na nova centrífuga. As análises realizadas diariamente foram a determinação das densidades e o teor de glicerol livre das amostras.

5.1 Determinação das densidades

A determinação das densidades foi realizada num densímetro digital (automático) da marca Rudolph Research Analytical, modelo DDM 2910, fornecido pela Paralab. Este aparelho tem uma incerteza de $0,05 \text{ kg/m}^3$. O densímetro é calibrado pela empresa fornecedora do aparelho, sendo feita apenas no laboratório a verificação da calibração com uma solução padrão. As densidades das amostras foram determinadas à temperatura de operação da centrífuga, na entrada e na fase pesada, que foram lidas logo após a sua recolha, com um termómetro digital.

5.2 Determinação do teor de glicerol livre

A determinação do teor de glicerol livre pode ser feita através de dois métodos, por cromatografia gasosa e por titulação.

5.2.1. Cromatografia Gasosa (GC)

A cromatografia gasosa pode ser utilizada para a determinação do teor de glicerol de amostras com baixas concentrações deste. A marca deste equipamento é Dani, modelo GC Master, com uma incerteza de 0,001. A coluna utilizada foi uma DB-5HT, de comprimento 15 m, diâmetro 0,32 mm e espessura do filme de $0,10 \mu\text{m}$. O detetor de chama é do tipo FID com uma temperatura de 380°C e a temperatura do injetor é de 390°C . A razão de split é 1:4. Para determinar o teor de glicerina presentes nas amostras de biodiesel, recorreu-se ao programa Clarity e à norma EN14105:2011 [28].

5.2.2. Titulação

O teor de glicerol nas amostras mais concentradas foi determinado, recorrendo-se à norma, A.O.C.S. (do inglês, American Oil Chemists' Society) Official Method Ea 6-51 [29]. Esta norma recorre ao método de oxidação pelo periodato de sódio.

Este método determina o glicerol e outros poliálcoois que contêm três ou mais grupos hidróxilos. O glicerol reage com o periodato de sódio numa solução ácida, formando aldeídos e ácido fórmico. O objetivo final é a medição do glicerol livre na amostra.

Este método é aplicável a qualquer solução de glicerina, mas particularmente para uso em análises de amostras que contêm impurezas orgânicas oxidáveis e certos hidróxilos que interferem com o dicromato e acetina. O trimetilenoglicol e outros poliálcoois no qual os grupos hidróxilo não estão adjacentes não reagem à temperatura ambiente. Este método não é aplicável a amostras que contêm, para além do glicerol, compostos polihídricos com três ou mais grupos hidroxilos adjacentes.

Para preparação das várias soluções são utilizados os seguintes reagentes fornecidos pela LaborSpirit:

Solução de meta periodato de sódio: esta solução é preparada dissolvendo-se 60 g de meta-periodato de sódio de pureza 99,8% em 120 ml de ácido sulfúrico 0,05 M pureza 95-97%, num balão de 1L. Perfaz-se o volume com água destilada.

Solução de hidróxido de sódio 0,1M de pureza 99,5%;

Solução de ácido sulfúrico 0,1M de pureza 75-97%;

Solução de indicador azul de bromotimol: Pesar 0,1 g de azul de bromotimol e dissolver num almofariz com 15 mL de NaOH 0,01M. Colocar num balão de 250 mL e perfazer com água destilada;

Solução de etilenoglicol (1:1) de pureza 99,5%.

Para preparar as amostras, pesa-se aproximadamente 9 g de amostra num erlenmeyer de 600 mL, adiciona-se 50 mL de água destilada e 8 gotas de azul de bromotimol. De seguida, acidifica-se a solução com ácido sulfúrico, com uma concentração de 0,1M e neutraliza-se com uma solução

de 0,1M de hidróxido de sódio. Posteriormente adiciona-se 50 mL de uma solução de metaperiodato de sódio e deixa-se a solução reagir durante 30 minutos no escuro.

Após os 30 minutos, adiciona-se 10 mL de etilenoglicol, que reage durante 20 minutos no escuro, e adiciona-se 300 mL de água destilada. A preparação do branco, realiza-se da mesma forma, mas sem a adição da amostra com glicerol. Procede-se por fim à titulação com uma solução de hidróxido de sódio com 0,1M, até atingir um pH de 6,5 para o branco e de 8,1 para a amostra com glicerol.

Com a determinação do volume gasto de titulante aplica-se a Equação 7, para o cálculo do teor de glicerol. A letra S (mL) corresponde ao volume de hidróxido de sódio gasto na titulação da amostra, B (mL) ao volume de hidróxido de sódio gasto na titulação do branco, N (g/mL) à concentração do titulante e W (g) ao peso da amostra que contém glicerol.

$$Glicerol, \% = \frac{(S - B) \times N \times 9,209}{W}$$

Equação 7

6. Estudo do método de determinação do teor em glicerol

O método utilizado diariamente para determinação do teor de glicerol livre foi o da titulação, explicado no subcapítulo 5.2.2. Foi decidido utilizar este método, em substituição ao método por cromatografia gasosa, uma vez que a concentração de glicerol livre nas amostras a analisar era elevada e danificava as colunas de cromatografia, resultando em maiores custos pela substituição regular destas.

Este método já tinha sido implementado na Prio, especificamente para determinar o teor de glicerol livre na glicerina, ou seja, para valores elevados de teor de glicerol livre, no entanto para este estudo, as amostras dos pontos à entrada e saída da centrífuga os valores compreendiam entre 0,6% e 0,2% (m/m) de glicerol pelo que se necessitava fazer um estudo para saber quão fiáveis eram os resultados que se obtinham através do método, de modo a corrigir os valores diariamente determinados.

Neste estudo era conhecido o teor real de glicerol livre presente na amostra, determinado através do cromatógrafo, e, com a adição de uma concentração conhecida de glicerol, comparou-se com os obtidos através da titulação. Posteriormente foi feita uma representação gráfica dos resultados obtidos e estabelecida a relação entre os dois conjuntos de dados que permitiu obter a correção a efetuar aos resultados obtidos por titulação (figura 10).

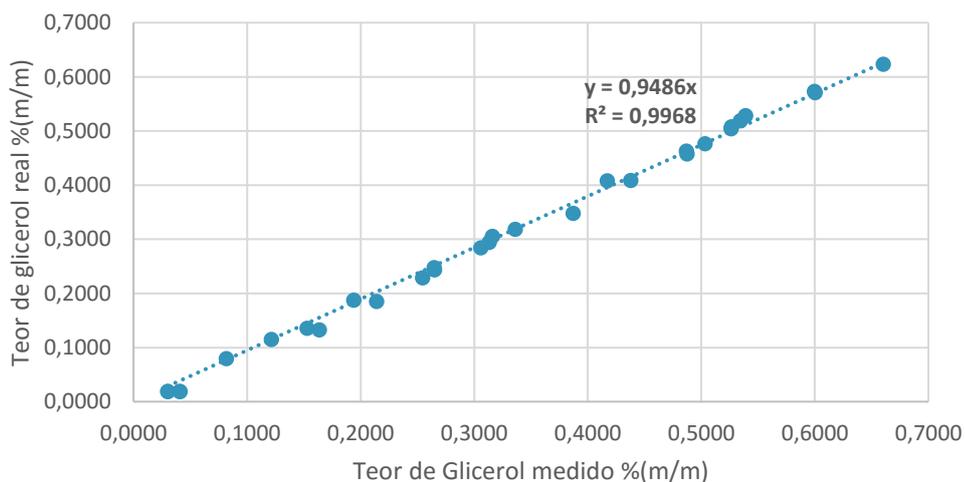


Figura 10 – Teor de glicerol livre real versus teor de glicerol livre medido

A gama de valores utilizada neste estudo é a dos teores de glicerol livre à entrada e saída da centrífuga. Para a entrada normalmente registam-se valores entre 0,4 e 0,6 e para a saída valores compreendidos entre 0,3 e 0,4, em percentagem mássica.

Através deste estudo gráfico, usou-se a reta determinada para corrigir os valores dos resultados obtidos através da metodologia da titulação explicada no subcapítulo 6.2.2., com um declive de 0,95 associado a uma incerteza de declive de 0,0081. A reta obtida apresenta um coeficiente de correlação alto, 0,9968, validando esta correção.

7. Resultados e discussão

Os resultados do teor de glicerol na nova etapa de purificação, apresentados nas figuras abaixo, foram obtidos pelo método descrito no subcapítulo 5.2.2 e corrigidos conforme o método apresentado no capítulo 6.

7.1 Teor de glicerol livre na entrada da centrífuga vs parâmetros processuais

Dos estudos prévios conclui-se que os parâmetros que diretamente influenciam o teor de glicerol livre à entrada na centrífuga são a formulação e o caudal do processo. De seguida apresentam-se os resultados para cada uma destas variáveis para verificar a influência destes no teor em glicerol livre à entrada da centrífuga.

7.1.1 Formulação

A formulação, ou seja, as percentagens de óleo vegetal e óleo usado admitidas ao reator, é um dos parâmetros que mais influencia a quantidade de glicerol livre. Teoricamente, quanto maior a percentagem de óleos usados na formulação, maior será a quantidade de glicerol livre presente na corrente de biodiesel [30]. Esta formulação compreendeu várias percentagens de UCO em mistura com óleo virgem de colza ou soja. Na figura 11 está representado o teor de glicerol à entrada da centrífuga em função da percentagem de UCO, para diversos caudais segundo a legenda.

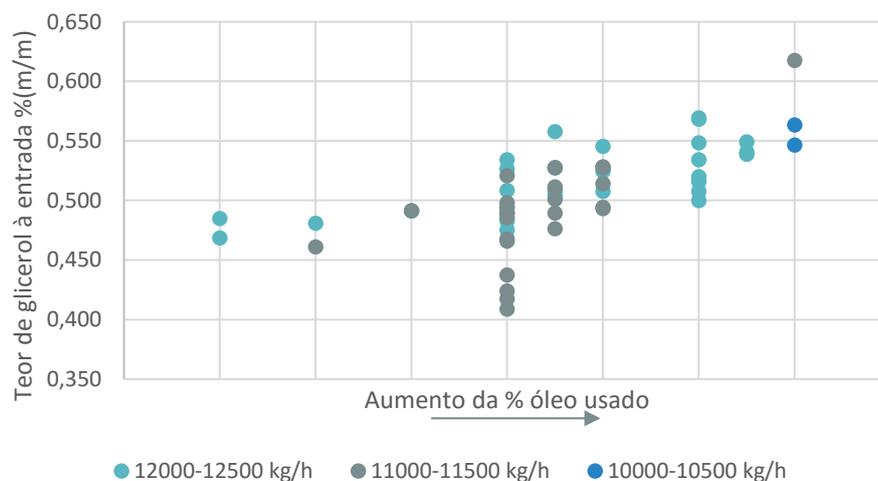


Figura 11 - Teor de glicerol livre à entrada da centrífuga em função da percentagem de óleo usado na formulação.

Analisando a figura 11 pode concluir-se que há uma tendência de aumento de teor de glicerol quando se aumenta a percentagem de UCO na formulação. Para valores de percentagem de UCO iguais, o efeito do caudal de processo no teor de glicerol à entrada vai ser analisado em seguida.

7.1.2 Caudal

O caudal do processo variou entre 10000 kg/h e 12500 kg/h durante o período em análise. O caudal de processo pode afetar a separação de fases porque há um menor tempo de residência no processo e assim menor tempo para a separação por decantação, o que poderá levar a uma separação menos eficiente e maior percentagem de glicerol livre na corrente do biodiesel.

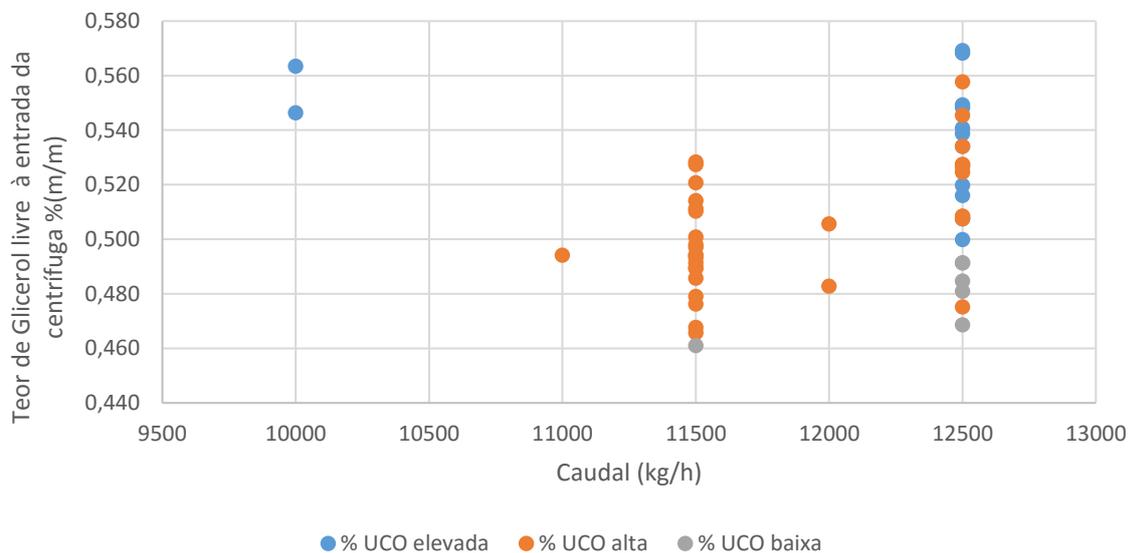


Figura 12 - Teor de glicerol à entrada em função do caudal do processo

Pela representação dos resultados apresentados na figura 12 não se pode concluir que os caudais processuais, ou seja, os tempos de residência, tenham um impacto sobre os valores do teor de glicerol no biodiesel à entrada da centrífuga. Claramente o efeito da formulação sobrepõe-se não sendo possível identificar qualquer efeito, estatisticamente significativo, do caudal sobre o teor de glicerol à entrada.

7.2 Teor de glicerol livre nas correntes de entrada e saída da centrífuga e no produto intermédio

Este subcapítulo focar-se-á no estudo do glicerol na nova unidade de purificação e no produto intermédio para ver a influência da nova etapa neste. É importante ter uma visão global dos resultados, onde se possa observar a evolução ao longo do tempo de análise. Assim, as próximas figuras são representações de diferentes condições, ou seja, diferentes parâmetros de controlo de processo como formulações, caudais, temperaturas e pratos da centrífuga.

7.2.1. Entrada e saída centrífuga

Ao longo do tempo de estágio, as análises de maior importância realizadas diariamente eram a quantificação do teor de glicerol à entrada e saída da centrífuga, uma vez que o objetivo da implementação deste equipamento era a remoção da maior quantidade possível de glicerol livre. Assim, na figura 13 estão representados os valores diários obtidos, entre 7 de fevereiro e 15 de maio, do teor de glicerol livre à entrada e saída da centrífuga e na figura 14 a redução de teor de glicerol livre.

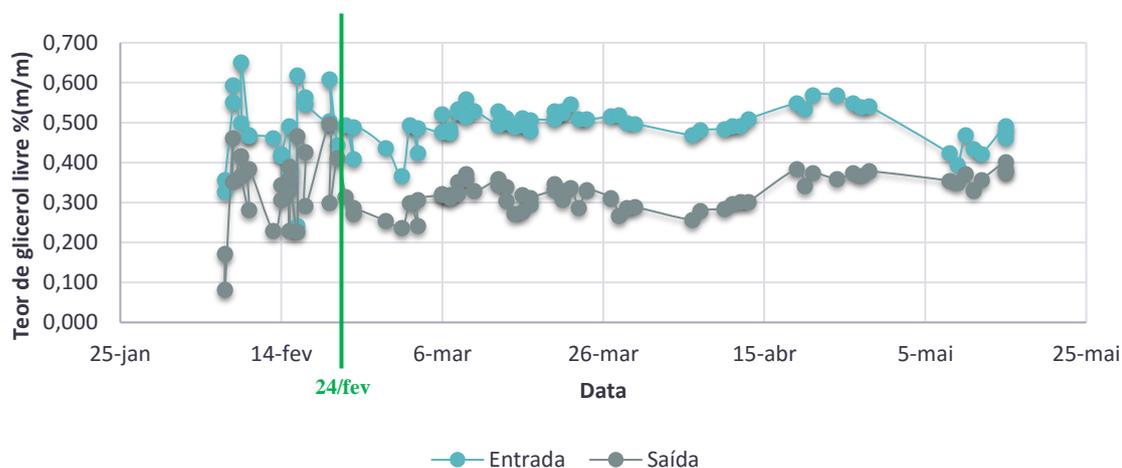


Figura 13 - Teor de glicerol livre à entrada e saída da centrífuga

Analisando a figura 13 observa-se uma clara diferença entre dois períodos. Num primeiro período de tempo, até 24 de fevereiro, há uma instabilidade de valores com grandes desvios resultando em picos elevados em toda a gama de teor de glicerol livre. Num segundo período os valores apresentam-se mais estáveis, seguindo as duas variáveis a mesma tendência de desvio. Isto é, no segundo período, após 24 de fevereiro, o comportamento da entrada e da saída é idêntico.

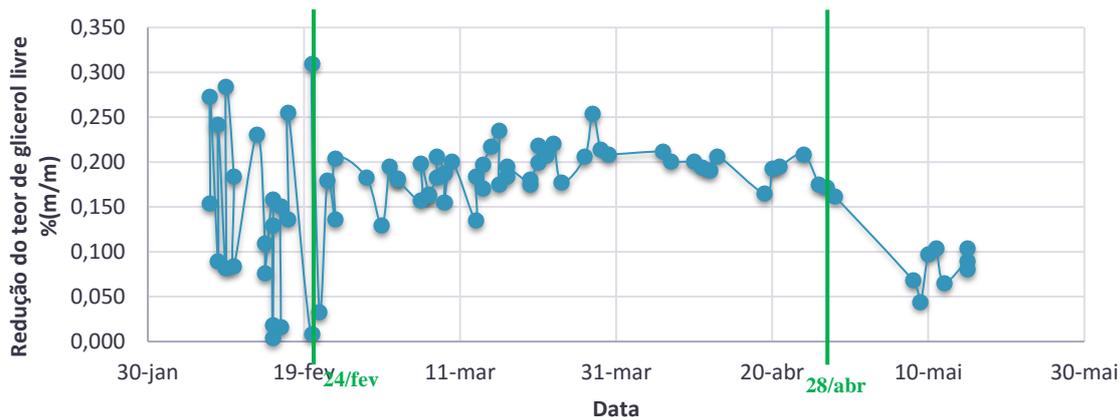


Figura 14 - Redução do teor de glicerol entre a entrada e a saída da centrífuga.

A representação gráfica da redução do teor de glicerol livre é importante analisar, uma vez que os valores obtidos do teor de glicerol livre à entrada, no primeiro período, também eram instáveis, o que poderia ser interpretado erradamente para a eficiência da separação. No entanto, pela análise da redução, esta também teve um período de instabilidade e logo conclui-se que a qualidade da separação era inconstante. Entre o dia 24 de fevereiro e 28 de abril a redução não sofreu grandes variações, tendo esta estabilizado. A partir do dia 8 de maio houve uma baixa significativa da redução do teor de glicerol livre. As razões para estas diferenças nos três períodos vão ser analisadas no capítulo 7.3.

7.2.2. Fase Pesada

A fase pesada, glicerina, também foi analisada diariamente. Através das análises realizadas pode verificar-se que a fase pesada apresenta uma média de 50,51 % (m/m) em teor de glicerol livre. O teor de glicerol livre presente na fase pesada está relacionado com a entrada de glicerol na centrífuga e também com a eficiência da separação do biodiesel e glicerina, ou seja, a redução, como pode ser analisado na figura 15.

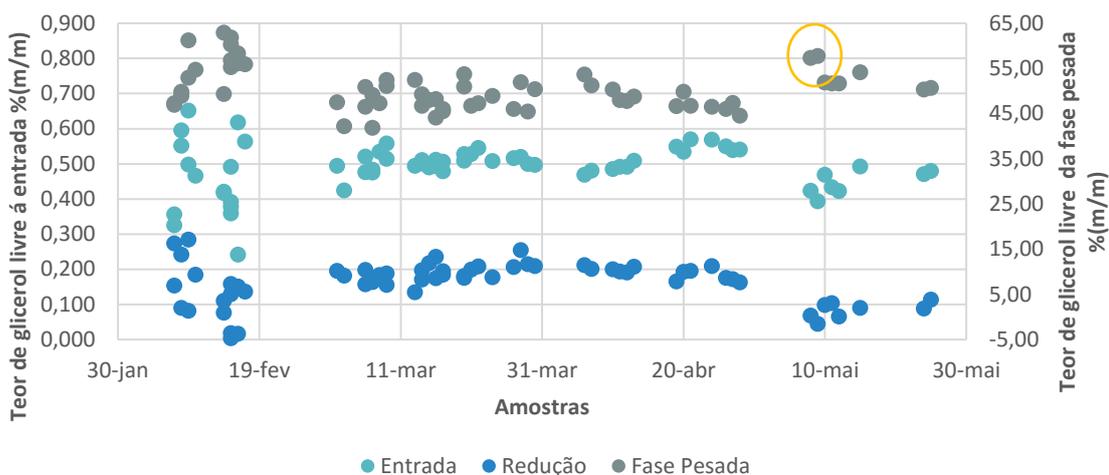


Figura 15 - Teor de glicerol livre da fase pesada e da fase de entrada da centrífuga ao longo do tempo.

A fase pesada também é influenciada pela adição de água e pelo valor do diâmetro da interface fase pesada-fase leve. É expectável que sem adição de água o teor de glicerol livre seja superior do que com a adição de um determinado caudal de água e que para valores superiores de diâmetro de interface seja inferior, uma vez que se poderá perder biodiesel nesta fase.

Na representação gráfica da figura 15 estão representados exemplos do que foi explicado anteriormente. Por exemplo, para o dia 8 e 9 de maio (pontos no círculo a amarelo) o valor da fase pesada subiu consideravelmente, com 57% (m/m). Isto deveu-se ao facto de não se adicionar caudal de água à centrífuga e o diâmetro da interface apresentar valores próximos de 65 β mm, um valor considerado mais baixo que o ideal, como vai ser analisado no capítulo 7.3.1.

7.2.3 Teor de glicerol no biodiesel intermédio

Após a etapa de secagem, o valor de teor de glicerol livre deve cumprir o valor presente na norma EN14214, com isto é importante analisar estes valores em relação aos resultados obtidos da separação da centrífuga, para saber se esta diretamente afeta esta especificação – figura 16. Sempre que este valor deu superior ao valor normativo houve a necessidade de mistura com biodiesel com teor de glicerol livre inferior. Os valores de teor de glicerol livre intermédio foram obtidos por cromatografia gasosa pelo método descrito no subcapítulo 5.2.1, esses resultados foram consultados no programa LabWay. O limite de teor de glicerol livre conforme especificação está representada pela linha vermelha, e representa o valor do eixo do teor de glicerol livre biodiesel intermédio (designado 11D03), 0,02% (m/m) conforme tabela 2.

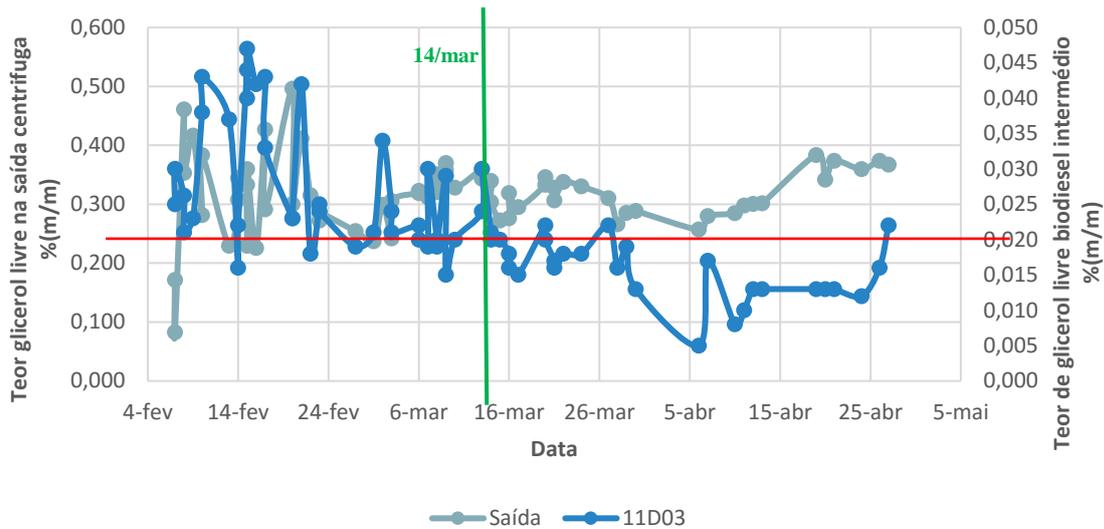


Figura 16 - Representação gráfica do teor de glicerol livre na saída da centrífuga e no biodiesel intermédio

Verifica-se através da representação gráfica anterior que houve um período inicial de instabilidade, tal como seria espectável, com valores de teor de glicerol livre após os filtros que, na maioria das vezes apresentavam-se acima do valor limite da norma. Neste período a centrífuga também apresentava instabilidade, com valores de teor de glicerol livre à saída elevados, e por isso podemos concluir que uma boa redução de teor de glicerol pelo equipamento poderá também melhorar os resultados de teor de glicerol livre no biodiesel intermédio.

A partir de 14 de março os valores de teor de glicerol livre no biodiesel intermédio estava abaixo de 0,02%(m/m). Neste período a centrífuga apresentava-se estável e operava nas seguintes condições:

- ✓ **Caudal:** A 14 de março foi usado um caudal de 11500 kg/h e posteriormente manteve-se a produção a um caudal de 12500 kg/h.
- ✓ **Pratos da centrífuga:** estava montado o conjunto de pratos A para a fase pesada e o prato da fase leve Y. No dia 28 de março mudaram-se os dois pratos para o D e o X, respetivamente, os quais se mantiveram até ao final do período de análise.

7.3 Análise e otimização dos parâmetros da centrífuga

Os resultados apresentados anteriormente derivam de vários testes com o objetivo de otimização do desempenho desta nova unidade. Para se proceder ao estudo do desempenho da centrífuga e otimizar o processo de separação, foram tomadas diversas ações e feitas alterações de diversos parâmetros. Esses parâmetros incluem a substituição dos pratos da fase pesada e da fase leve, densidades das amostras (para ajustar a interface) e ajuste da contrapressão aplicada na fase leve de saída.

7.3.1 Diâmetro interface fase pesada-fase leve

O diâmetro da interface fase pesada-fase leve foi um dos parâmetros da centrífuga que requereu mais atenção, tendo sido ajustada ao longo do tempo pelo tecnólogo visando obter melhores eficiências de separação. Na primeira fase de comissionamento da centrífuga, o tecnólogo aconselhou o uso desta interface com um diâmetro de $62,5\beta$ mm. Assim, iniciou-se este estudo, mas como não se obtiveram os resultados desejados de redução o *setpoint* desta interface foi posteriormente alterado para 75β mm. Esta interface reflete na quantidade de biodiesel que poderá passar para a fase pesada. Ou seja, a 75β mm poderá perder-se algum biodiesel, mas a redução do glicerol livre poderá ser maior. Este comportamento está representado na figura 17. Para a representação gráfica das figuras 17 e 18 foram usados valores que a empresa monitorizou num período anterior a este estágio, entre 4 e 20 de janeiro, de forma a ter uma análise mais representativa. Os valores diários do diâmetro da interface foram determinados pela Equação 6.

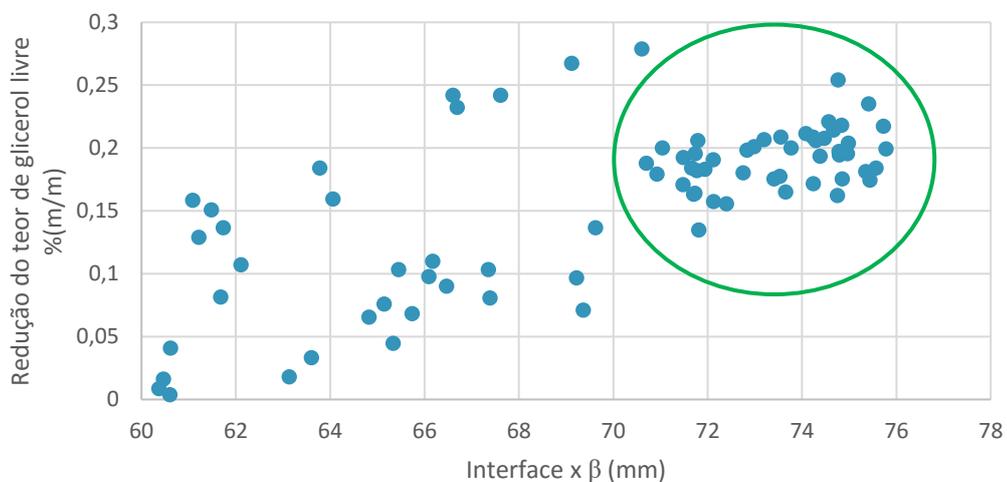


Figura 17 - Redução do teor de glicerol livre em função do diâmetro da interface fase pesada-fase leve

É possível verificar que para, valores menores de interface, na gama de 60 β a 68 β mm, a redução tem tendência a ser mais baixa do que na gama de 70 β a 76 β mm. Por outro lado, também há alguma instabilidade para esta gama em relação à gama de valores entre 70 β e 76 β mm, que se apresenta mais estável e com redução superior (representado na figura 17 com um círculo verde).

Uma análise da interface e da redução ao longo do tempo pode ser útil, para perceber em que momento ocorreu a instabilidade para valores de interface mais baixos.

Analisando a figura 18, para valores de interface próximos de 75 β mm a redução do teor de glicerol mantém-se constante e com uma redução de glicerol maior do que para valores na ordem dos 60 β -70 β mm (entre 4 de fevereiro e 24 de fevereiro, círculo A), onde é possível ver que há grandes desvios de redução. A partir do dia 28 de abril para a interface próxima de 65 β mm, o que observou foi uma diminuição significativa da redução, mas sem grandes desvios (círculo B).

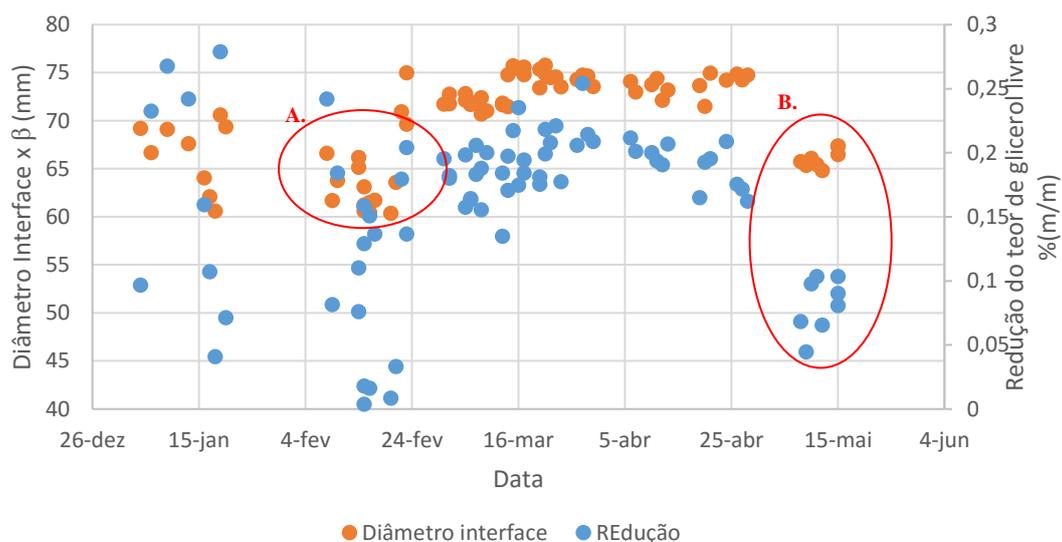


Figura 18 – Diâmetro da interface e da redução do teor de glicerol livre ao longo do tempo.

Pratos da fase pesada e fase leve

As características dimensionais da centrífuga são um ponto fundamental a analisar, uma vez que estas claramente influenciam a eficiência de separação da mistura. Um dos parâmetros alterados ao longo do tempo de estudo foi os pratos da fase pesada e mais tarde da fase leve, que controlam o diâmetro da interface juntamente com as densidades, de acordo com a Equação 6.

Na primeira fase de comissionamento em que o tecnólogo aconselhou um valor de interface de $62,5\beta$ mm, a alteração dos pratos da fase pesada foi um dos parâmetros para estabilização da centrífuga, uma vez que mecanicamente era mais difícil mudar o prato da fase leve. Na figura 19 estão representadas ao longo do período de estágio, os diferentes conjuntos de pratos com os resultados da respetiva redução do teor de glicerol livre.

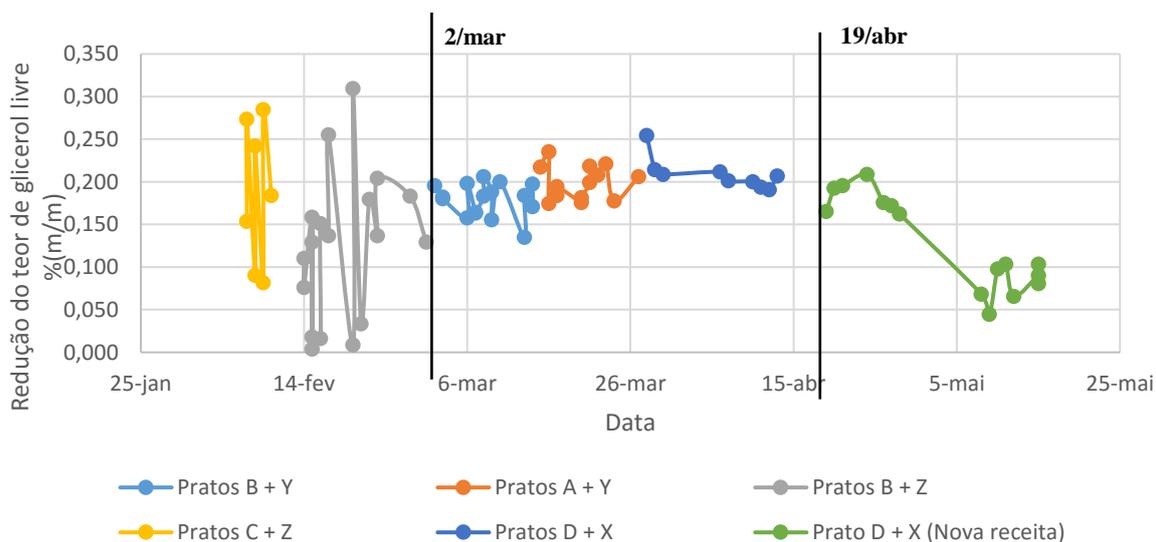


Figura 19 - Redução do teor de glicerol livre para cada conjunto de pratos utilizado.

Através da representação gráfica da redução do teor de glicerol livre para cada conjunto de pratos utilizados podem retirar-se conclusões relevantes.

Durante o mês de janeiro e até dia 2 de março, mesmo alterando o prato da fase pesada a instabilidade na redução de glicerol continuava.

A partir do dia 2 de março, com a alteração do prato da fase leve do Z para o Y, estabilizou-se a redução do teor de glicerol livre. Posteriormente ainda se reduziu mais o prato da fase leve para

avaliar se era possível melhor redução, no entanto não se observou mudanças significativas e a redução manteve-se na mesma ordem.

A partir do dia 19 de abril observou-se uma diminuição do teor em glicerol, tendo piorado a partir do dia 5 de maio. A 19 de abril implementou-se nova receita, diferente da receita otimizada, indicando à partida que esta combinação de pratos não será a melhor opção para esta receita. A receita é definida pela quantidade de reagentes de entrada no processo, ou seja, a quantidade de álcool e de catalisador, que influencia as densidades das fases leve e pesada na centrifugação. A quebra mais acentuada, a 8 de maio, no teor em glicerol livre deve-se ao tempo que é necessário para que o sistema já seja representativo da nova receita.

Para uma análise mais completa, é interessante analisar as médias e os desvios padrões do teor de glicerol livre obtido para cada conjunto de pratos (tabela 3). Esta análise baseia-se apenas na receita otimizada pelo tecnólogo, ou seja, exclui-se para os pratos D e X com dados da nova receita.

Tabela 3 - Médias e desvios padrões do teor de glicerol livre de entrada, saída e redução para cada conjunto de pratos.

Pratos (mm)		Médias \pm Desvio Padrão		
<i>Fase Pesada</i>	<i>Fase Leve</i>	<i>Teor de glicerol entrada</i>	<i>Teor de glicerol saída</i>	<i>Redução do teor de glicerol</i>
C	Z	0,492 \pm 0,111	0,305 \pm 0,126	0,187 \pm 0,077
B	Z	0,454 \pm 0,093	0,330 \pm 0,078	0,124 \pm 0,084
B	Y	0,503 \pm 0,030	0,325 \pm 0,030	0,179 \pm 0,019
A	Y	0,511 \pm 0,017	0,312 \pm 0,023	0,199 \pm 0,019
D	X	0,494 \pm 0,014	0,285 \pm 0,014	0,209 \pm 0,018

É possível, a partir destes resultados, consolidar a ideia que a partir do dia da alteração do prato da fase leve para o prato Y os valores estabilizaram, uma vez que o desvio padrão, ou seja, a dispersão de valores em relação ao valor médio, diminuiu significativamente.

Pode-se retirar algumas conclusões em relação aos pratos utilizados:

- 1) O conjunto de pratos C e Z juntamente com o conjunto B e Z apresentam desvios padrão elevados dos valores obtidos de teor de glicerol livre, com médias de redução de 0,187 e 0,124, respetivamente.

- 2) A introdução do prato Y da fase leve trouxe estabilidade ao processo, com um desvio padrão da redução de 0,019, tendo-se até melhorado a redução média, que subiu de 0,124 para 0,179 % (m/m).
- 3) Para o conjunto de pratos A e Y obtiveram-se ainda melhores resultados, com uma maior redução média e desvios inferiores na saída e redução.
- 4) Com a introdução do conjunto de pratos D e X os valores tiveram um ligeiro aumento da redução média, 0,209 % (m/m) e a dispersão de valores foi menor nos três casos. Considera-se este o conjunto de pratos ótimo.

Densidades

Como referido anteriormente, além dos pratos da fase pesada e fase leve, as densidades também influenciam o valor do diâmetro da interface, segundo a Equação 6.

As densidades da fase pesada e da fase leve de saída foram medidas diariamente de 7 de fevereiro a 26 de abril, à temperatura lida em campo após retirada das amostras, e estão representadas na figura 20.

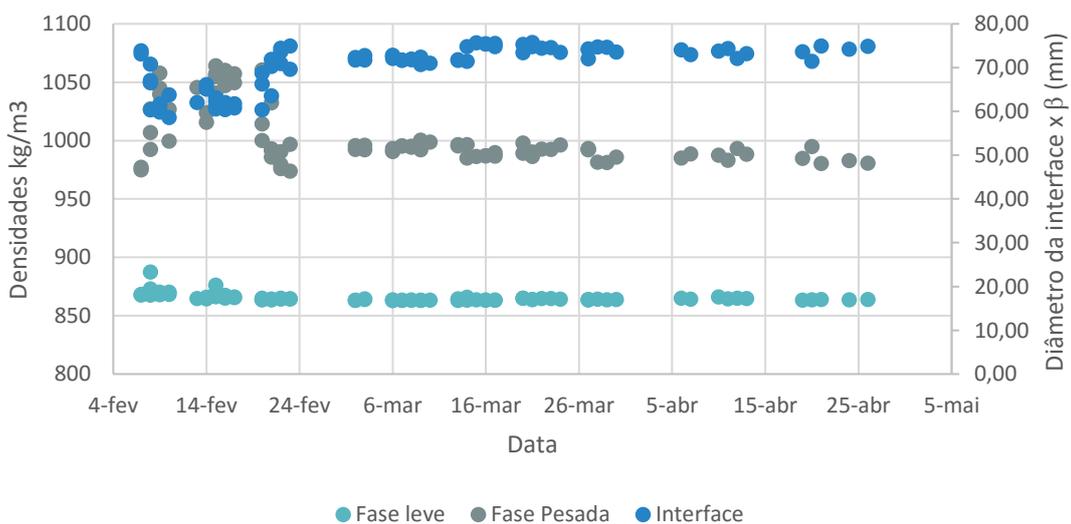


Figura 20 - Densidades obtidas da fase pesada e da saída da centrifuga e a respetiva interface. Condições de temperatura entre 30 e 40°C.

Como é possível visualizar no gráfico, para a fase leve de saída obtiveram-se densidades constantes ao longo do tempo, com um valor aproximadamente de 864 kg/m^3 .

No período até 23 de fevereiro o valor da densidade da fase pesada oscilou significativamente, traduzindo-se numa variação da interface. A fase pesada apresentou valores na ordem dos 1000 kg/m^3 , a uma temperatura que variava entre os 30 e os 35°C . O parâmetro que tem mais influência na densidade da fase pesada é a adição de água à centrífuga, uma vez que esta tem uma densidade superior à do biodiesel e por isso é considerada como uma fase pesada.

O caudal de água utilizado na centrífuga variou consoante o ajuste necessário para o valor de interface pretendido. Esta quantidade de água utilizada é limitada no processo de separação na centrífuga, uma vez que atingindo um certo caudal há um desajuste das densidades, não ocorre a separação e esta perde a fase. Esta perda de fase faz com que a centrífuga descarregue todo o produto automaticamente, algo indesejado para o processo, pois numa descarga para além de parar a separação há perdas de biodiesel.

8.3.2 Contrapressão

A contrapressão aplicada na fase leve de saída é um parâmetro que gerou alguma dúvida quanto ao seu efeito na operação de centrifugação. Através de vários estudos esta contrapressão está associada ao controlo da posição da interface. [26] [31]

Durante o período de análise foram utilizadas pressões entre 0,92v e 2,2v bar.

Foi feito um estudo do efeito da contrapressão exercida na saída da fase leve sobre as densidades, e assim no diâmetro da interface. Este estudo foi feito para o conjunto de pratos fase pesada e fase leve, D e X, respetivamente, sem adição de caudal de água e sem período de descargas. Os resultados deste estudo estão representados na tabela 4.

Tabela 4 – Efeito da contrapressão na saída da centrífuga nas densidades e no diâmetro da interface.

Contrapressão	Amostra	Densidades (kg/m ³) 35°C		Diâmetro Interface (mm)	Redução do teor de glicerol
		Saída	Fase Pesada		
1v bar	1	862,7	1025,3	65,73β	0,068
	2	863,5	1028,9	65,33β	0,045
	3	863,8	1028,5	65,45β	0,103
1,4v bar	1	863,8	1024,3	66,08β	0,098
	2	863,9	1032,9	64,83β	0,065
	3	864,3	1022,5	66,48β	0,090
1,8v bar	1	864,3	1016,9	67,38β	0,085
	2	864,3	1017,1	67,35β	0,108
	3	864,0	1017,3	67,25β	0,112

Pela análise dos resultados da tabela 4 verifica-se que aumentando a pressão, a posição da interface fase pesada - fase leve aumentou ligeiramente. Para 1v bar resultaram diâmetros de interface a 65β mm e para 1,8v bar interface de 67β mm. A redução do teor de glicerol livre também se vê afetada e aumentou com o aumento do diâmetro da interface.

8. Conclusões

A aposta da Prio Biocombustíveis no óleo usado para a produção de biodiesel trouxe alguns problemas que se revelaram com o aumento da percentagem de incorporação de UCO na formulação. Um dos problemas mais notório foi o aumento do glicerol livre no biodiesel intermédio, acima de 0,02 % (m/m), valor estabelecido pela norma europeia EN14214. A Prio realizou estudos prévios e procurou um tecnólogo com vista a encontrar uma solução viável para reduzir o glicerol livre do biodiesel intermédio. A solução baseou-se na aquisição de uma nova unidade de purificação que teve por base uma centrífuga desenhada especificamente para o caso da Prio. Durante o comissionamento desta nova unidade de purificação houve a necessidade de ajustar a receita, otimizando-a para o funcionamento da centrífuga.

Foram realizadas uma série de análises laboratoriais ao produto em diversos pontos da nova unidade de purificação, com vista à sua otimização e dos valores de glicerol livre. Foi utilizado o método de determinação de glicerol na glicerina da norma A.O.C.S. Official Method Ea 6-51 e fez-se uma correção e um estudo da sua aplicabilidade ao pretendido pela empresa. O método é aplicável às análises pretendidas, para valores baixos de teor de glicerol livre.

Relativamente aos parâmetros que influenciam o teor de glicerol livre na entrada da centrífuga, como a formulação e o caudal, concluiu-se que o efeito da formulação se sobrepõe ao efeito do caudal, principalmente para formulações com elevadas percentagens de UCO. Para a mesma formulação verificou-se que o aumento do caudal se traduz num aumento de glicerol livre à entrada da centrífuga.

Na centrífuga foram testados diversos conjuntos de pratos fase pesada e fase leve. Inicialmente foram usados da fase pesada, o E e C, com o prato da fase leve fixo em Z mm, fazendo variar alguns parâmetros de ajuste do equipamento. Esta primeira etapa de comissionamento trouxe resultados positivos em relação à redução de glicerol livre no biodiesel, no entanto verificou-se alguns momentos em que havia instabilidade, traduzindo-se por não existir redução de glicerol livre. Procedeu-se assim à mudança do prato da fase leve, do Z para o Y, e posteriormente para o X. Esta alteração traduziu-se numa melhoria significativa, tanto em estabilidade de valores obtidos, como na redução de glicerol livre. A combinação de pratos que possibilitou melhor redução, designadamente, 0,209 % (m/m) foi o D mm e X mm do prato da fase pesada e da fase

leve, respetivamente. No entanto, para este conjunto de pratos, quando se testou com a receita usada antes do comissionamento da centrífuga não apresentou redução de glicerol tão significativa, sendo que se apresenta no próximo capítulo sugestões de melhoria.

O diâmetro da interface fase pesada-fase leve revelou-se um dos parâmetros com mais importância para uma melhor separação do glicerol do biodiesel. Através deste trabalho concluiu-se que para valores de interface a 75β mm este apresentava resultados mais satisfatórios de redução de glicerol no biodiesel.

Relativamente à contrapressão da corrente de saída da fase leve concluiu-se que o aumento desta afeta positivamente a posição da interface, traduzindo-se num aumento de eficiência de separação.

No final do primeiro trimestre de 2017 a nova unidade de separação estava otimizada, garantindo desta forma valores de glicerol livre no biodiesel intermédio abaixo do valor normativo, para percentagens de UCO elevadas na formulação.

9. Sugestões para trabalhos futuros

A receita utilizada no processo afeta o desempenho da centrífuga, pelo que é necessário estudar novos parâmetros operacionais da centrífuga por forma a otimizar a receita que tem menos consumo de químicos, e portanto, que é mais viável economicamente.

A partir do dia 19 de abril, quando se alterou a receita, testou-se a centrífuga nas mesmas condições que antes garantiam redução de glicerol na ordem dos 0,2% (m/m). A alteração levou a uma composição da corrente de entrada na centrífuga diferente do habitual, devido às quantidades diferentes de álcool e catalisador que influenciam a separação de fases na centrífuga. Os resultados pioraram, sendo que a redução baixou e manteve-se em 0,113% (m/m).

O facto de esta receita limitar a quantidade de água a adicionar à centrífuga levou a que a interface estivesse abaixo do valor de 75β mm. Como consequência, não ocorreu uma redução de teor de glicerol livre tão eficaz como a da receita do tecnólogo. A tentativa de aumento de água levou sempre à perda de fase. Uma vez que o prato da fase pesada D mm não permite, com esta receita, o aumento de água as sugestões de melhoria, após análise da equação 6, passam por:

- Troca do prato da fase pesada para o prato E, para que seja possível aumentar a adição de água, traduzindo-se no aumento do diâmetro de interface;
- Avaliar com o tecnólogo a possibilidade de usar um prato de fase leve abaixo do X, que caso fosse possível, segundo os cálculos um prato de valor inferior permitiria um aumento do diâmetro de interface;

10. Referências bibliográficas

- [1] A. N. Phan and T. M. Phan, “Biodiesel production from waste cooking oils,” vol. 87, pp. 3490–3496, 2008.
- [2] A. Demirbas, “Political , economic and environmental impacts of biofuels : A review,” *Appl. Energy*, vol. 86, pp. S108–S117, 2009.
- [3] A. L. Ahmad, N. H. M. Yasin, C. J. C. Derek, and J. K. Lim, “Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 584–593, 2011.
- [4] B. M. Pagliaro, M. Rossi, and M. Pagliaro, “Glycerol : Properties and Production,” pp. 1–18, 2008.
- [5] Instituto Português da Qualidade, *Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para utilização em motores diesel e para aquecimento. Especificações e métodos de ensaio. EN14214*. 2013.
- [6] A. Demirbas, “Progress and recent trends in biodiesel fuels,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 1, pp. 14–34, 2009.
- [7] L. C. Meher, D. V. Sagar, and S. N. Naik, “Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review,” vol. 10, pp. 248–268, 2006.
- [8] F. Ma and M. A. Hanna, “Biodiesel production : a review 1,” vol. 70, pp. 1–15, 1999.
- [9] M. Balat and H. Balat, “Progress in biodiesel processing,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 6, pp. 1815–1835, 2010.
- [10] H. Fukuda, A. Kond, and H. Noda, “Biodiesel Fuel Production by Transesterification,” vol. 92, no. 5, 2001.
- [11] J. M. Marchetti, V. U. Miguel, and A. F. Errazu, “Possible methods for biodiesel production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 6, pp. 1300–1311, 2007.
- [12] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, and A. A. Aziz, “Biodiesel separation and purification: A review,” *Renew. Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 437–443, 2011.
- [13] H. M. Mahmudul, F. Y. Hagos, R. Mamat, A. A. Adam, W. F. W. Ishak, and R. Alenezi, “Production , characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. January, pp. 497–509, 2017.
- [14] G. Baskar and R. Aiswarya, “Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 496–504, 2016.
- [15] T. M. Mata, A. A. Martins, and N. S. Caetano, “Microalgae for biodiesel production and other applications: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 217–232, 2010.
- [16] G. Knothe, J. H. Van Gerpen, J. J. Krahl, and J. H. Van Gerpen, *The Biodiesel Handbook*, vol. 2. 2005.
- [17] “Prio Energy - Quem somos,” 2017. [Online]. Available: <https://www.prioenergy.com/quem-somos/>. [Accessed: 12-Apr-2017].
- [18] “Prio Energy - Fábrica do Biodiesel,” 2017. [Online]. Available: <https://www.prioenergy.com/fabrica-biodiesel/>. [Accessed: 12-Apr-2017].
- [19] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. A. Aziz, and N. M. N. Sulaiman, “Refining technologies for the purification of crude biodiesel,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 12, pp. 4239–4251, 2011.
- [20] E. G. Ashok Pandey, Christian Larroche, Steven C Ricke, Claude Dussap, *Biofuels - Alternative Feedstocks and Conversion Processes - 1.3 Biomass Processing in*

- Biorefinery*. Elsevier, vol. XXXIII, no. 2. 2012.
- [21] F. E. B. Bioucas, “Análise e previsão de parâmetros processuais no processo de transesterificação da Prio Biocombustíveis,” Universidade de Lisboa, 2015.
- [22] J. Saleh, A. Y. Tremblay, and M. A. Dubé, “Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology,” *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2260–2266, 2010.
- [23] L. K. Wang, S.-Y. Chang, Y.-T. Hung, H. S. Muralidhara, and S. P. Chauhan, “Centrifugation clarification and thickening,” *Biosolids Treat. Process.*, vol. 6, no. 49, p. pp 101-134, 2007.
- [24] C. and Richardson’s, *Centrifugal Separations 9.1 Chemical Engineering (Fifth Edition)*, 5th ed. 2003.
- [25] G. Pieralisi, “Centrifugal separator: Use and Maintenance Manual,” 2013.
- [26] E. Hamblad, “Method for adjusting a radial level of an interface in a centrifugal separator,” vol. 1, no. 12, 2005.
- [27] C. J. Geankoplis, *Transport Process and Separation Processes Principles*, 4th ed. Prentice-Hall, 2003.
- [28] I.-I. P. da Qualidade, *Derivados de óleos e gorduras. Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME). Determinação do teor de glicerol livre e glicerol total e de mono-, di- e triglicéridos (método de referência)*. 2011.
- [29] American Oil Chemists’ Society, *Glycerol. Sodium Periodate Oxidation Method*. 1989, p. 3.
- [30] T. Issariyakul, M. G. Kulkarni, L. C. Meher, A. K. Dalai, and N. N. Bakhshi, “Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil,” *Chem. Eng. J.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 77–85, 2008.
- [31] L. Borgstrom and L. Hurnasti, “Apparatus and method for controlling the radial level of an interface in a centrifugal separator,” vol. 1, no. 12, pp. 0–4, 2003.