

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Energia Nuclear



Curso de Graduação:
Engenharia de Energia

Disciplina:
EN248 Projeto de Graduação (TCC)

Responsável pela Disciplina:
Prof. Alexandre Costa

Período:
2022.02

Local e Data:
Recife, 01 de maio de 2023

Monografia

Título:

Avaliação da extração de etanol por arraste gasoso na produção de biodiesel
pela rota etílica

Documento assinado digitalmente



ELDER LEITE BARBOSA

Data: 09/04/2025 15:05:16-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Aluno: Elder Leite Barbosa; Matrícula: 118.596.224-70

Documento assinado digitalmente



EMMANUEL DAMILANO DUTRA

Data: 11/04/2025 07:44:06-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientador: Emmanuel Damilano Dutra

Documento assinado digitalmente



JORGE LUIZ SILVEIRA SONEGO

Data: 14/04/2025 16:59:32-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Coorientador: Jorge Silveira Sonogo



CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIOS, ENERGIAS RENOVÁVEIS
E BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL

Apoio



Gestão



Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Barbosa, Elder Leite.

Avaliação da extração de etanol por arraste gasoso na produção de biodiesel pela rota etílica / Elder Leite Barbosa. - Recife, 2025.

43 : il., tab.

Orientador(a): Emmanuel Damilano Dutra

Coorientador(a): Jorge Silveira Sonego

(Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, , 2025.

Inclui referências.

1. Biocombustível. 2. Biodiesel. 3. Rota etílica. 4. Stripping. 5. Arraste gasoso. I. Dutra, Emmanuel Damilano. (Orientação). II. Sonego, Jorge Silveira. (Coorientação). IV. Título.

620 CDD (22.ed.)

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
 **ALDO TORRES SALES**
Data: 10/04/2025 20:33:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Aldo Torres Sales

Documento assinado digitalmente
 **ALLAN DE ALMEIDA ALBUQUERQUE**
Data: 09/04/2025 15:51:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Allan Almeida Albuquerque



**CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIOS, ENERGIAS RENOVÁVEIS
E BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL**

Apoio



Gestão



Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
gov.br ALEXANDRE CARLOS ARAUJO DA COSTA
Data: 15/04/2025 12:05:35-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Alexandre Carlos Araujo Costa



**CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIOS, ENERGIAS RENOVÁVEIS
E BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL**

Apoio



Gestão



AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por todas as oportunidades que me foram dadas antes e durante a graduação. Agradeço à minha família pelo apoio em toda jornada se fazendo sempre presente, aos professores que contribuíram nessa caminhada do conhecimento e que contribuem para tornar a universidade uma instituição de grande respeito, aos amigos que compartilharam cada momento em sala de aula, e principalmente fora dela.

À **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP** e à **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP**, por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP/FINEP, em particular ao **PRH 48.1 “Caracterização e Simulação de Reservatórios, Energias renováveis e Biotecnologia Ambiental” (PROCESSO ANP Nº48610.201019/2019-38)**, do Departamento de Energia Nuclear do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.



CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIOS, ENERGIAS RENOVÁVEIS
E BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL

Apoio



Gestão



Resumo

O biodiesel é um biocombustível que pode ser utilizado como um substituto total ou parcial do diesel mineral, sendo comumente produzido pelo método da transesterificação pela rota metílica, apesar de haver no Brasil oferta abundante de etanol, que torna a rota etílica uma opção vantajosa e competitiva em relação ao metanol. Este antagonismo ocorre porque o metanol possui vantagens físico-químicas na reação de transesterificação em relação ao etanol, permitindo a decantação rápida entre as duas fases finais do processo. Este trabalho teve como objetivo estudar uma alternativa de contornar a problemática referente à formação de emulsão entre biodiesel e glicerol, devido à presença de álcool etílico na solução, empregando o método de arraste gasoso como meio para remoção do etanol presente na solução. Foi verificada a possibilidade de extração de até 95% do etanol presente na mistura, correspondendo a aproximadamente 166 g, dentro de apenas 1 h de arraste gasoso. Além disso, a influência da vazão no processo de arraste gasoso foi explorada, revelando uma relação linear entre a taxa global de extração de etanol e a vazão utilizada, dentro do intervalo estudado de 4 a 12 L/min.

Palavras-chave: Biocombustível; Biodiesel; Rota etílica; Stripping, Arraste gasoso.



CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIOS, ENERGIAS RENOVÁVEIS
E BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL

Apoio



Gestão



SUMÁRIO

1.Introdução	4
2. Revisão Bibliográfica e Enunciado do Problema	5
2.1 Biodiesel	5
2.1.1 Biodiesel no Mundo	5
2.1.2 Biodiesel no Brasil	7
2.2 Vantagens do Biodiesel	10
2.3 Processamento do Biodiesel	12
2.3.1 Reação de Transesterificação	12
2.3.2 Transesterificação via catálise ácida	13
2.3.3 Transesterificação via catálise básica	13
2.4 Matérias-primas para produção de biodiesel	14
2.5 Álcool.....	18
2.5.1 Vantagens do etanol e metanol	18
2.6 Arraste gasoso em processo fermentativo extrativo	19
2.7 Objetivo	20
3.Metodologia	21
3.1 Produção de Biodiesel	21
3.1.1 Reação de transesterificação pela rota etílica	21
3.1.2 Extração do etanol por arraste gasoso	22
4. Resultados e discussão	26
5. Conclusão e Perspectivas	39
Referências	40

1. Introdução

A crise ambiental foi um marco para a busca por fontes renováveis de energia que substituam paulatinamente os combustíveis fósseis. No setor de transportes, os biocombustíveis sempre tiveram um papel importante na oferta de energia e representam uma inovação dentro dos planos energéticos dos países. A produção e uso destes biocombustíveis envolvem diversas dimensões: econômica, ambiental, energética, social e de segurança para as nações (SALTARIN, 2013; MENGA, 2008).

Essa substituição contribui para diminuição da poluição, principalmente à associada as emissões de gases de efeito estufa. Nesse contexto, surge o biodiesel como forma de bioenergia consolidada. O biodiesel é denominado genericamente como combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis, a exemplo dos óleos vegetais e gorduras animais, para serem utilizados em motores de ignição por compressão, também conhecidos como motores diesel (SILVA, 2011). Além disso, o biodiesel pode ser utilizado para geração de energia em substituição ao óleo diesel e ao óleo combustível.

O Brasil pelo seu tamanho territorial e pelas excelentes condições edafo-climáticas, é considerado um excelente local para a produção de biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos (RAMOS, 2017). O biodiesel é produzido majoritariamente por uma reação denominada transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta (etanol ou metanol) na presença de um catalisador, tendo a glicerina como um coproduto.

Na atualidade o álcool mais utilizado para produzir o biodiesel é o metanol. Essa escolha leva em consideração mais o custo, do que o próprio desempenho, visto que embora haja diferenças em relação à cinética da reação, o rendimento final de ésteres de ambas as rotas é bastante semelhante (SALTARIN, 2013). Sabe-se que o etanol por ser 100% renovável possui uma grande vantagem para utilização na indústria do biodiesel, uma vez que os álcoois produzidos a partir do petróleo tem recursos limitados, fato que pode tornar o custo do etanol competitivo em referência ao custo do metanol. Em consonância a isso, em termos econômicos locais a maturidade da indústria sucroalcooleira em todo o território nacional, proporcionando custos diferenciados do álcool etílico além de fretes para o abastecimento, apresenta vantagem da rota etílica em relação à metílica.

Contudo, a produção do biodiesel etílico apresenta inúmeros desafios tecnológicos para se consolidar como uma tecnologia adotada no setor. Uma das principais dificuldades é separar as fases do biodiesel e da glicerina para os processos de purificação. Essa dificuldade é acentuada frente à quantidade significativa de álcool etílico que permanece na solução após a reação de transesterificação, fruto do excesso que é utilizado a fim de deslocar o equilíbrio da reação para os produtos. É nesse contexto que surge a ideia de utilizar o método de arraste gasoso na remoção desse álcool, permitindo a separação de fases entre o biodiesel e glicerol.

O arraste gasoso é uma técnica conhecida para remover compostos voláteis em processos de produção de etanol (SONEGO,2016) e outros combustíveis (TAYLOR,1998), no entanto é pouco explorada na indústria de produção de biodiesel. Logo, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a efetividade da técnica de arraste gasoso na remoção do álcool etílico dentro da cadeia de produção de biodiesel, analisando especificamente, se indicada viabilidade, os parâmetros de processo para otimizar o arraste gasoso do etanol na produção de biodiesel produzido pela rota etílica.

2. Revisão Bibliográfica e Enunciado do Problema

2.1 Biodiesel

O Biodiesel é um dos principais combustíveis alternativos usados atualmente, é também um substituto renovável do diesel fóssil. Ele pode ser produzido a partir de múltiplas fontes de ácidos graxos, a exemplo: óleos vegetais, óleos residuais, gordura animal (MEHER et al., 2004). De acordo com a LEI 11.097/2005, define-se biodiesel como sendo um: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”.

Esse combustível é composto de uma mistura de ésteres monoalquílicos, ácidos graxos de cadeia longa provindo de diversas matérias-primas renováveis. O biodiesel é derivado de produtos biológicos e se assemelha ao diesel em desempenho. Considerado como um possível substituto do diesel convencional é geralmente formado a partir de triacilgliceróis presentes em óleos vegetais por reação de transesterificação com um álcool de cadeia curta, como o metanol ou etanol, o resultante é semelhante ao óleo diesel convencional em suas principais características (MEHER et al., 2004).

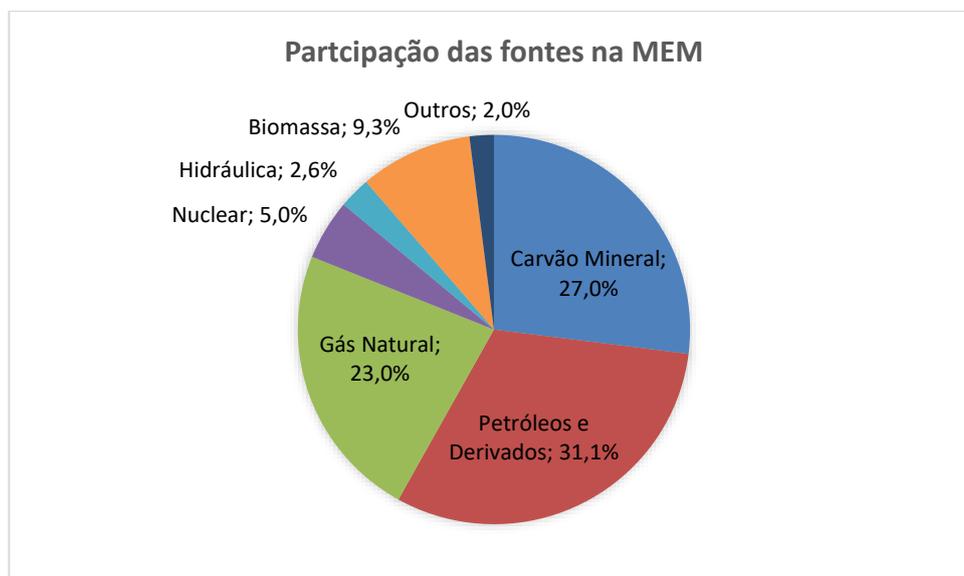
Quanto ao seu uso, o biodiesel pode ser utilizado em certas concentrações (porcentagem em volume máxima de 20%) em motores do ciclo diesel sem a realização de modificações, visto que possui propriedades similares ao do óleo diesel mineral (TEIXEIRA, 2010). Além disso, sua utilização em motores diesel convencionais reduz significativamente as emissões de hidrocarbonetos não queimados e emissão de poluentes, como: nitrogênio, enxofre, óxidos de carbono e chumbo. Assim, o biodiesel compõe junto com etanol, relevante alternativa renovável para o segmento de combustíveis, e possui impacto positivo no setor de transportes.

2.1.1 Biodiesel no Mundo

Em meio a grandes expectativas do mercado por combustíveis com menor emissão de poluentes, o biodiesel surge como alternativa aos combustíveis de origem fóssil derivados do petróleo. O aspecto renovável, os benefícios ambientais, a geração de renda e emprego em zonas menos favorecidas além do crescimento econômico trazido, torna esse combustível ainda mais importante. (SALTARIN,2013).

Atualmente a Matriz Energética Mundial (MEM) é composta, predominantemente, por fontes não renováveis, como os derivados de petróleo e carvão. As fontes renováveis ainda possuem pouca expressividade, representando apenas 14% da composição global em 2021 por exemplo. Na Figura 1, visualiza-se a Matriz Energética Mundial do ano de 2021 (EPE/IEA).

Figura 1 – Matriz energética mundial



Fonte: EPE/IEA (2021)

Das fontes renováveis apresentadas na MEM (Figura 1), o biodiesel, que tem diversas matérias-primas para ser obtido, somado a outras fontes como a eólica e a solar, não representa 1/6 da oferta de energia. Todavia, incentivos e programas que visam incrementar a produção dessas fontes são comuns em todo mundo, mesmo com sua baixa expressividade. A mais com 60 países que praticam obrigatoriedade da adição do biodiesel ou que estipulam percentuais obrigatórios de adição dos combustíveis renováveis aos não renováveis (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2014).

No continente asiático, o Japão tem incentivado a pesquisa do biodiesel em outros países a fim de importar tecnologias e garantir seu abastecimento no futuro. Os japoneses investiram, em 2006, R\$ 86 milhões para financiar pesquisas, difusão e capacitação de pessoal sobre esse combustível renovável (BIODIESELBR, 2006). Na Europa, o processo de industrialização do biodiesel aconteceu no início dos anos 90, assim como no Brasil, entretanto o continente europeu é o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel no mundo (SALTARIN,2013). Na atualidade, a União Europeia produz cerca de 15 milhões de m³ de biodiesel ao ano, valor que corresponde a 42% da produção mundial (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020).

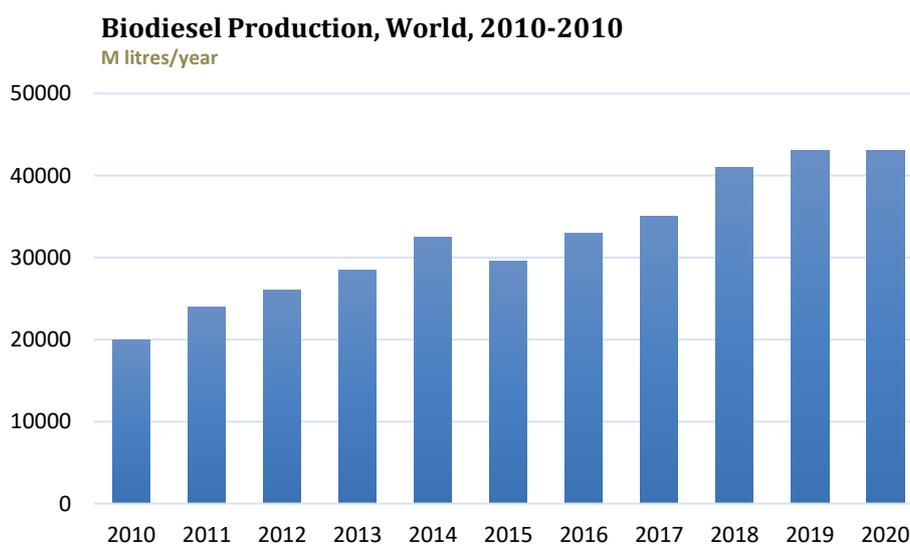
Com o incentivo fiscal aos produtores, além de propiciar leis específicas para o produtor, os governos também melhoram as condições ambientais através da utilização de fontes de energia limpa. Em outra frente, as tributações de combustíveis fósseis na Europa, é bastante

alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado, já que existe uma política comprometida para o desenvolvimento de bioenergias, além de haver intenção de não se tornar dependente de um único meio de combustível. (Saltarin | Udop 2013)

A indonésia passou, em 2020, a liderar o ranking do país com maior produção e consumo de biodiesel, ultrapassando os EUA, muito graças, também, a adoção do maior percentual de mistura de biodiesel ao diesel fóssil, que corresponde a 30% (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020).

Os Estados Unidos, posicionado agora como segundo maior produtor e consumidor mundial de biodiesel, produz próximo de 7 milhões de m³ por ano. Em suma, pode-se observar que nos últimos anos o consumo mundial de biodiesel tem aumentado consideravelmente, impulsionado por fortes tendências rumo a uma matriz energética mundial mais limpa. Disposição que pode ser evidenciada ao observar no Figura 2, que entre 2010 e 2020, a produção de biodiesel cresceu 110%. Dessa forma, a produção deste biocombustível passou de 20,5 milhões para 43,2 milhões de m³ ao ano, segundo os registros da International Energy Agency (2020).

Figura 2- Produção de biodiesel no mundo entre 2010 e 2020



Fonte: International Energy Agency (2020)

2.1.2 Biodiesel no Brasil

O Programa Pro-óleo, criado na década de 70, foi a primeira iniciativa governamental, fruto de estudos relacionados ao uso de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis alternativos ao diesel de petróleo, que tiveram início na Primeira Guerra Mundial por motivos de segurança nacional. As pesquisas foram realizadas com uma grande variedade de óleos virgens, ultrapassando a meta de um milhão de quilômetros rodados nos testes realizados. Contudo, foi demonstrado a existência de alguns problemas no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores;

(c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção. Em paralelo, testes introdutórios, foram realizados com ésteres metílicos de óleos vegetais, ficando comprovado, desde então, as vantagens alcançadas através da transesterificação, que fornecia um produto menos viscoso e com melhores propriedades combustíveis do que os óleos vegetais (RAMOS, 2016).

Em 1998, ésteres metílicos foram doados pela American Soybean Association (EUA) e testados na forma da mistura B20 em 20 ônibus de diferentes marcas pertencentes a frota de transporte público da cidade de Curitiba. Resultados satisfatórios foram apresentados ao final dos trabalhos, demonstrou-se uma redução de no mínimo 35% na fumaça emitida pelos veículos. No evento nomeado Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos, promovido pela Prefeitura Municipal de Curitiba, juntamente com o Instituto de Tecnologia do Paraná (Tecpar) e o Governo do Estado, foi apresentado solenemente os resultados obtidos nos ensaios. Esse congresso serviu como base para planejamento de várias iniciativas institucionais visando demonstrar a viabilidade do uso de biodiesel no setor de transportes. Ésteres etílicos de produção nacional, também foram testados e largamente aprovados em condições análogas às anteriormente utilizadas para biodiesel americano (B20). Já em no ano 2000, reforçando a qualidade do produto para utilização em frotas do transporte coletivo (RAMOS, 2016).

Em 2002, frente a novos esforços para utilização de biodiesel na matriz energética nacional, o Governo Brasileiro criou o Programa Nacional de Biocombustíveis (PROBIODIESEL, Portaria 702 do MCT de 30 de outubro de 2002). Baseado nessa ação, programas estaduais de biocombustíveis foram concebidos e alguns deles buscando direcionar o desenvolvimento do biodiesel à criação de arranjos produtivos locais que procurassem promover melhor distribuição de renda, apoio à agricultura familiar e desenvolvimento de projetos de comprovada sustentabilidade socioambiental. A ideia inicial do PROBIODIESEL foi de facultar o uso de misturas na proporção de até 5% de biodiesel no diesel de petróleo, deixando o uso do B100 (biodiesel puro) para casos especiais apenas. Existia, também, na ocasião uma clara inclinação de apoio ao desenvolvimento de uma tecnologia nacional de ésteres etílicos e à diversificação de matérias primas na produção industrial. Porém, apesar de contar com amplo apoio da sociedade, de pesquisadores especializados em várias etapas da cadeia de produção, de associações de produtores rurais, de fabricantes de motores, do poder público e de usuários finais como operadores de frotas públicas e particulares, dentre outros, o PROBIODIESEL findou-se limitando a um conjunto de testes de campo, muito em face de uma mobilização política insuficiente, necessária para uma expansão.

Por fim, em dezembro de 2004, fruto dos esforços realizados por um grupo de trabalho interministerial, encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia para o Brasil, foi configurado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A criação e os trabalhos desenvolvidos pela Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, que contou com a participação de representantes de 22 estados da

federação, foram de fundamental importância para a consolidação dos resultados apresentados pelo programa (RAMOS, 2016).

O uso do biodiesel foi autorizado em mistura B2 por meio de regulação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, com intuito de torná-la obrigatória a partir de janeiro de 2008. Após avanços gradativos, no que diz respeito, a transição de uso facultativo para compulsórios somado ao estabelecimento de misturas de maiores proporções, esse percentual é de 12% de biodiesel atualmente, porém com previsão de expansão (ANP, 2020).

Ao observar a Tabela 1 publicada pela ANP, observa-se que o percentual de 12% deveria ter sido ultrapassado em 2021, como previsto no cronograma aprovado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), do Ministério de Minas e Energia (MME) de acordo com a Resolução, de 29 de outubro de 2018. Porém, os percentuais determinados inicialmente pelo cronograma passaram a sofrer alterações excepcionais em alguns leilões a partir de 2020, fruto das consequências da pandemia no país. Assim, o percentual previsto pelo cronograma para 2022 de 14% foi fixado no teor de 10% para todo ano de 2022, segundo decisão do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Na justificativa apresentada pelo Ministério de Minas e Energia (MME) ao divulgar sua decisão em dezembro de 2021, o propósito é salvaguardar os interesses da sociedade. Isso é alcançado ao conciliar medidas para conter o preço do diesel com a manutenção da Política Nacional de Biocombustíveis. Tal abordagem busca proporcionar previsibilidade, transparência, segurança jurídica e regulatória ao setor. (MEM, 2021).

Tabela 1- Percentual de Biodiesel entre 2008 e 2021

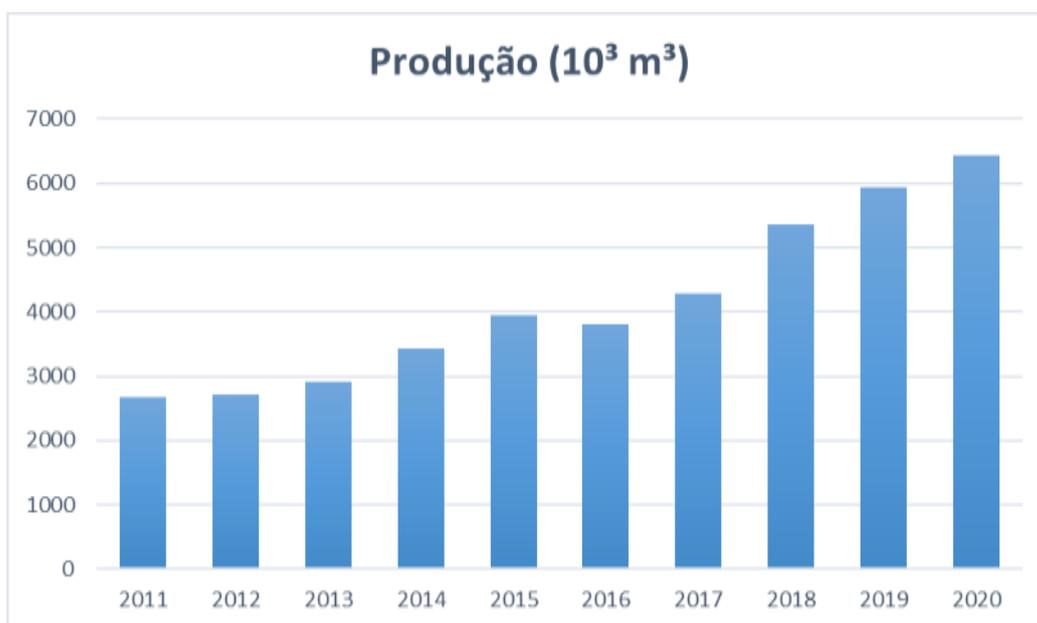
MÊS/ANO	PERCENTUAL DE BIODIESEL
2003	Facultativo
JAN/2008	2%
JUL/2008	3%
JUL/2009	4%
JAN/2010	5%
AGO/2014	6%
NOV/2014	7%
MAR/2017	8%
MAR/2018	10%
MAR/2019	11%
MAR/2020	12%
MAR/2021	13%

Fonte: ANP (2021)

Dessa forma a produção de biodiesel vem aumentando significativamente ao longo dos anos, de acordo com os seguidos incrementos ao diesel fóssil, tornando-se importante fonte de energia renovável na matriz energética brasileira. De acordo com balanço energético nacional, o consumo final de biodiesel sofreu um aumento de 9,3% de 2018 para 2019, impulsionado na época pelo acréscimo no percentual, enquanto o consumo de diesel fóssil, no mesmo intervalo, teve um incremento menor de +2,2%. Assim, juntamente com a contribuição do álcool, o setor de transportes passou a ter matriz energética composta de 25% de fontes renováveis, contra 23% do ano anterior. Observando, por outro lado, o setor de transportes no ano de 2020, período bastante afetado pela pandemia da COVID-19, constatou-se que o mesmo foi um dos mais afetados, tendo seu consumo decrescido de 5,5 milhões de toneladas equivalente de petróleo (tep). Praticamente todos os combustíveis utilizados sofreram queda em relação à 2019. Deles somente o biodiesel constatou aumento, avaliado em 8,4%, impulsionado pelo acréscimo no percentual para 12%. (BEN, 2021).

Como mostrado na Figura 3 a produção de biodiesel mais que dobrou em menos de 10 anos no Brasil. Segundo o BEN 2021, o biodiesel representou 25,4% do consumo energético no setor de transportes.

Figura 3- Produção de Biodiesel no Brasil entre 2011 e 2020



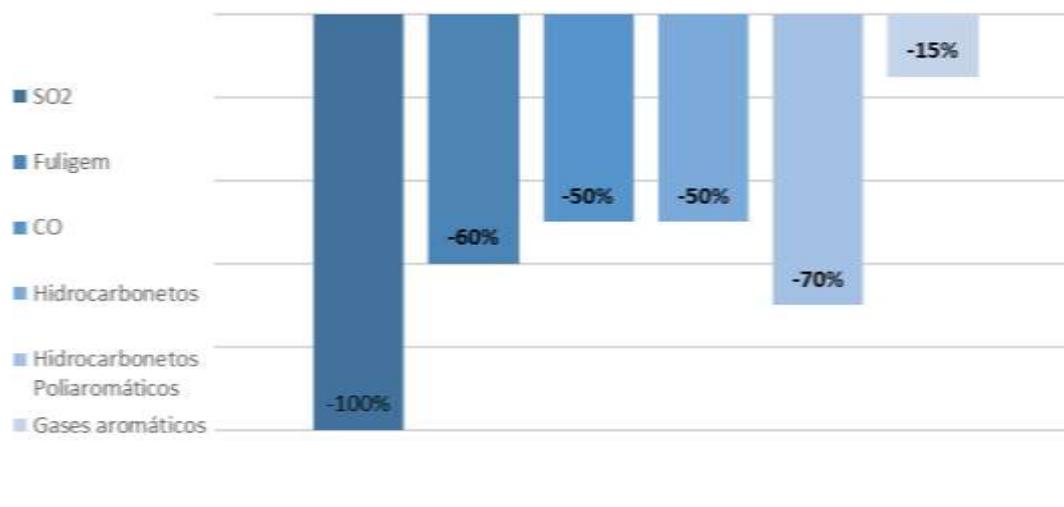
Fonte: Adaptado BEN (2021)

2.2 Vantagens do Biodiesel

Há diversas vantagens na utilização do biodiesel como combustível em motores de combustão interna. Sem dúvida a redução na emissão de gases poluentes de efeito estufa é uma das principais vantagens do uso de biodiesel, principalmente comparado ao seu similar fóssil. Analisadas as emissões de gases poluentes pelas combustões de biodiesel e óleo diesel

de petróleo, BARNWAL & SHARMA (2005), obtiveram resultados positivos para o biocombustível. As conclusões estão expostas na Figura 4, onde a ausência de emissão de SO₂, enquanto que as emissões de fuligem diminuem em 60%, de monóxido de carbono e hidrocarbonetos diminuem em 50%, de hidrocarbonetos poliaromáticos são reduzidos em mais de 70% e de gases aromáticos diminuem em 15%.

Figura 4- Percentual de emissão de gases poluentes do biodiesel em relação ao diesel fóssil



Fonte: Adaptado BARNWAL & SHARMA (2005)

A utilização e disseminação do biodiesel é válida tanto pura (B100) como misturado ao diesel de petróleo, modalidade naturalmente mais utilizada frente à desnecessária modificação nos motores, implicando, porém, em limitações na porcentagem da mistura (SILVA, 2011). Essa possibilidade é fruto de outra característica positiva do biodiesel, que é sua alta compatibilidade com o seu par fóssil. Essa semelhança permite unir características vantajosas em um só combustível, trazendo boas características de ambos. Do ponto de vista físico-químico, por exemplo, o biodiesel possui ponto de fulgor superior ao ponto de fulgor do diesel, isso significa que o risco de incêndio em caso de aquecimento do biodiesel é menor do que o risco que apresenta o diesel mineral (SALTARIN; JIDON JANAUN; NAOKO ELLIS, 2010). Outra vantagem do ponto de vista físico-químico é que o mesmo possui uma maior lubricidade, refletindo em maior vida útil do motor. Além das citadas anteriormente é possível listar, ainda, outros benefícios do fortalecimento da produção e da indústria do biodiesel no Brasil, como:

- Comércio exterior e relações internacionais: O fortalecimento da cadeia de produção do biodiesel irá aumentar a participação de energia renovável na matriz energética brasileira, contribuindo para o alcance de metas estabelecidas nos acordos internacionais de desenvolvimento sustentável, tornando o Brasil, como foi por muito tempo, importante signatário em um tema tão relevante nas relações políticas e econômicas internacionalmente (SILVA, 2011);

- Vantagens macroeconômicas: A expansão da criação de novas oportunidades de empregos e renda para população rural, impulsionada pelo aumento da demanda por produtos agrícolas; possibilidade do biocombustível ser produzido próximo às localidades de consumo. (SILVA, 2011);

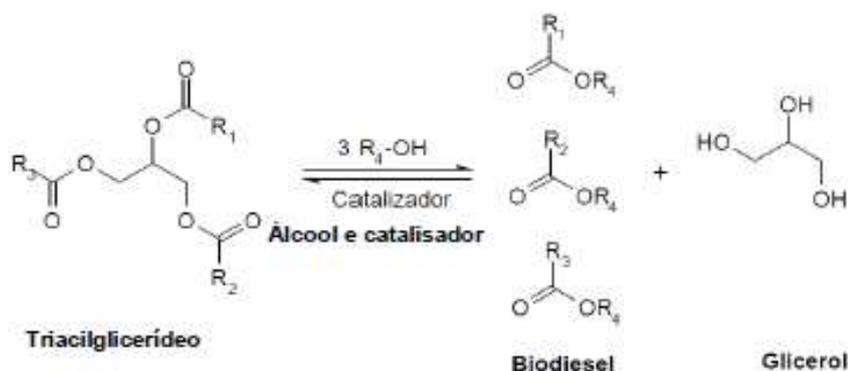
- Descentralização da matriz energética: Apesar do Brasil se configurar em posição de destaque internacional ao referir-se a matriz energética nacional, a participação do biodiesel no setor que mais contribui na emissão de GEE, setor de transportes, não ultrapassou 6% em 2020. Categoria essa bastante centralizada no óleo diesel de petróleo e gasolina, que juntos somaram quase 70% da energia gerada no setor em 2020 (BEM-EPE, 2021).

2.3 Processamento do Biodiesel

2.3.1 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é processo em que um triglicerídeo, óleo ou gordura, de origem vegetal ou animal, reagem com um álcool, formando ésteres de ácidos graxos e glicerol, na presença de catalisador. Na relação estequiométrica presente na reação consta que 1 mol de triglicerídeo reage com 3 mols de álcool, formando 3 mols de monoésteres e 1 mol de glicerol. O processo consiste em um método eficiente de produzir um combustível com propriedades semelhantes ao diesel fóssil. A reação apresentada na Figura 5 é o método mais utilizado na produção de biodiesel (SILVA, 2011).

Figura 5- Reação de transesterificação



Fonte: Silva (2011)

Os problemas mais frequentemente enfrentados na transesterificação decorre dos níveis de umidade e teores de ácidos graxos oriundos de alguns tipos de matérias-primas. Tais compostos podem ocasionar a formação de sabões, dificultando o processo de separação dos produtos (SALTARIN, 2013).

A reação de transesterificação geralmente ocorre em reator fechado sob agitação. O óleo é inicialmente posto no reator, advindo ou não de pré-processamento, a depender dos parâmetros de acidez e umidade da matéria-prima. Em seguida é adicionado o catalisador dissolvido no álcool, e tratando-se de uma reação reversível é adicionado álcool em excesso, no intuito de garantir maior conversão de ésteres. Um incremento na temperatura se faz necessário para acelerar o processo (SALTARIN, 2013).

O glicerol, líquido incolor de alto ponto de ebulição e viscosidade, utilizado para inúmeras aplicações em diferentes setores como alimentício, químico, farmacêutico, é coproduto da reação de transesterificação. Por ser bem mais denso que a fase rica em ésteres alquílicos, facilita a separação que acontece por decantação, com a glicerina ficando no fundo. Separado, o biodiesel é purificado através de lavagem a fim de remover sabões e catalisador residual. Para remoção de álcool e água o biodiesel ainda passa por outro processo (RAMOS, 2016).

2.3.2 Transesterificação via catálise ácida

As reações de transesterificação catalisadas por ácidos, onde os mais utilizados são os ácidos sulfônico ou sulfúrico, dispõem de uma vantagem em relação às catalisadas por bases, visto que não são influenciadas pelas concentrações de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima. Porém, se comparada a transesterificação alcalina, essa rota possui tempos de reação mais longos, que podem variar de 12 a 14 horas. Ainda, as razões molares entre álcool e TAGs são maiores, demandando incrementos na capacidade de volume e armazenamento nos processos industriais, resultando no aumento de custos da instalação (SILVA, 2011).

Contudo, mesmo com tais barreiras, a reação por catálise ácida é capaz de entregar elevadas conversões de TAGs em ésteres alquílicos, sendo especialmente vantajosa na utilização em matérias-primas de elevada acidez. Vale ressaltar que a cinética de esterificação de ácidos graxos livres (AGLs) é favorecida em meio ácido, dessa forma quando há alto teor de AGLs, duas reações distintas acontecem simultaneamente: esterificação dos AGLs e transesterificação dos TAGs, obtendo em ambas biodiesel e reduzindo a formação de sabão (SALTARIN, 2013).

2.3.3 Transesterificação via catálise básica

Como processo para a produção de biodiesel mais empregado na indústria, a transesterificação em meio alcalino é um método mais rápido que a catálise ácida, necessitando de temperaturas inferiores, que giram em torno de 40°C e 60°C e tempos de reação girando em torno de 30 a 90 min sob pressão atmosférica. Catalisadores alcalinos apresentam ainda uma vantagem quanto ao poder corrosivo, uma vez que são menos corrosivos que os catalisadores ácidos, tornando-os mais simples do ponto de vista industrial (SALTARIN, 2013).

2.4 Matérias primas para produção de biodiesel

As matérias primas para produção de biodiesel podem ser divididas em linhas gerais entre gordura animal, óleos vegetais e óleos e gordura residuais. O Brasil como possuidor de vasta extensão territorial apresenta uma ampla diversidade de matérias primas para produção de biodiesel. Genericamente, óleos e gorduras são compostos que pertencem a classe dos lipídeos, podendo ser de origem animal, vegetal e até microbiana, além de possuir caráter hidrofóbico. A distinção entre óleos e gordura é somente um aspecto físico. De acordo com o Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, a temperatura de 20°C determina o limite superior para ponto de fusão das gorduras, classificando como óleos, portanto, aqueles que o ponto de fusão se situa acima de 20°C.

A classe dos lipídeos tem como seus principais constituintes, ácidos graxos e fosfatídeos. Os ácidos graxos são encontrados na natureza de forma livre, chamados, assim, de ácidos graxos livres, e de forma associada, onde sua principal manifestação é através de ésteres gerados pela condensação entre ácidos graxos e o glicerol. Esses compostos são classificados como mono-, di-, ou triglicerídeos, a depender da quantidade de ácidos graxos associados ao glicerol. Em geral os óleos brutos compõem menos de 5% de componentes não-glicerídeos, enquanto que óleos refinados apresentam menos de 2% desses componentes.

No que tange a produção de biodiesel, é importante salientar que as características químicas e físicas da matéria prima estão intimamente associados à metodologia, e eficiência do processo de conversão, e por fim da qualidade do produto. Na tabela 2 podem-se observar algumas características dos óleos vegetais mais relevantes do país com potencial para fins combustíveis.

Tabela 2 - Características dos óleos vegetais mais importantes para produção de biodiesel

Óleos vegetais	Viscosidade Cinemática a 38°C (mm ² /s)	Nº de Cetano	Poder Calorífico Superior MJ/kg	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de Fluidiez (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Densidade (kg/L)
Milho	34,9	37,6	39,5	-1,1	-40,0	277	0,9095
Algodão	33,5	41,8	39,5	1,7	-15,0	234	0,9148
Crambe	53,6	44,6	40,5	10,0	-12,2	274	0,9048
Linhaça	27,2	34,6	39,3	1,7	-15,0	241	0,9236
Amendoim	39,6	41,8	39,8	12,8	-6,7	271	0,9026
Colza	37,0	37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115
Cártamo	31,3	41,3	39,5	18,3	-6,7	260	0,9144
Gergelim	35,5	40,2	39,3	-3,9	-9,4	260	0,9133
Soja	32,6	37,9	29,6	-3,9	-12,2	254	0,9138
Girassol	33,9	37,1	39,6	7,2	-15,0	274	0,9161
Dendê	39,6	42,0	-	31,0	-	267	0,9180
Babaçu	30,3	38,0	-	20,0	-	150	0,9460
Mamona	297,0	37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115
Diesel	3,1	47,0	43,8	-	-16,0	76	0,8550

Fonte: ANP (2012)

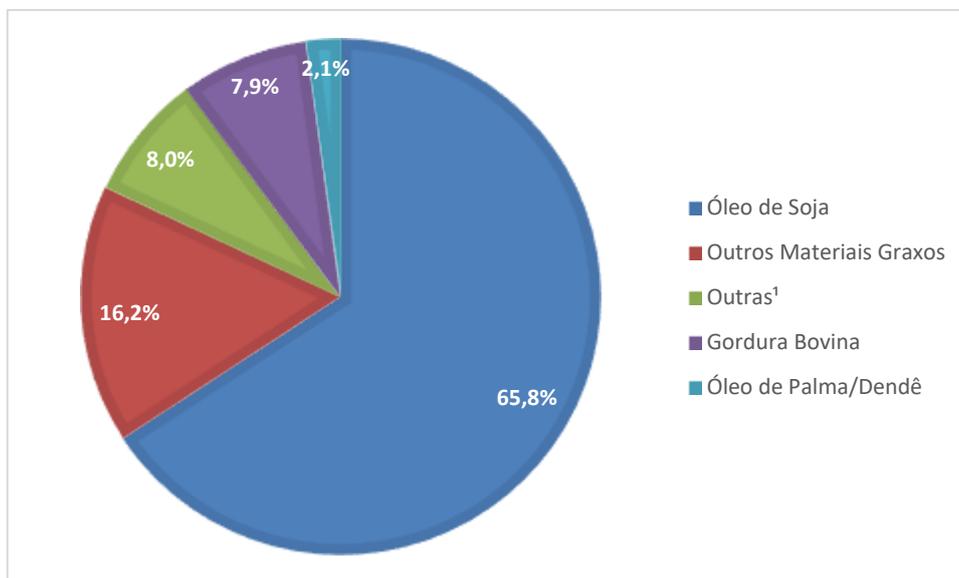
Embora seja abundante a variedade de matérias-primas, e por mais que seja possível produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos com praticamente todas elas, nem todas as culturas são aptas de serem utilizadas para produção de um biodiesel que atendam às especificações internacionais necessárias. Isso acontece devido a transferência de características indesejadas da matéria prima para o biodiesel. Exemplos de propriedades indesejadas são viscosidades elevadas e baixa estabilidade oxidativa. Essa em especial, relaciona-se com o tempo na qual a amostra não sofre oxidação, mantendo as suas propriedades físico-químicas em longos períodos de estocagem, influenciando o processo de armazenamento do biodiesel, deixando-o mais complexo à medida que tem seu valor reduzido.

Por outro lado, além de aspectos de viabilidade técnica, as matérias primas, devem ainda, passar pelo crivo de viabilidade sobre o ponto de vista de suas respectivas cadeias produtivas, que em muitos casos ainda se encontra em estágio inicial de desenvolvimento. Portanto, é factível dizer que a viabilidade de uma matéria prima depende de sua competitividade diante de aspectos tanto técnicos quanto econômicos e socioambientais.

Atualmente a soja se configura como matéria prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil, com 65,8% do biodiesel total produzido, mesmo não sendo a oleaginosa com maiores rendimentos em produção de óleo, visto que apresenta rendimento de 0,2 - 0,4 t. óleo/há. Em seguida tem-se a gordura bovina com 7,9%. O termo "Outros materiais graxos" que

se faz referência a Figura 8, contempla mistura de matérias-primas em tanque a reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel (ANP, 2021).

Figura 8 – Matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel no Brasil



Fonte: ANP (2021)

O óleo de soja é atualmente um dos líderes no mercado mundial de óleos vegetais e é um subproduto do processamento do farelo. Devido ao agronegócio e sua grandeza no Brasil a soja tornou-se uma das matérias primas mais usadas, sabe-se que cerca de 99 % dos TAGs presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos palmítico (10,2%), esteárico (3,7 %), oléico (22,8 %), linoléico (53,7 %) e linolênico (8,6 %). Ainda há quantidades pequenas de componentes não-glicerídicos, como: fitoesteróis, ceras, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. Cabe destacar entre esses os tocoferóis, que proporcionam maior estabilidade por serem antioxidantes, apesar da perda substancial durante o refinamento, assim o óleo refinado passa a apresentar maior tendência a oxidação pelo alto teor de ácidos graxos poli- insaturados. Uma solução seria transesterificar o óleo bruto, admitindo que esse processo não eliminasse a presença de antioxidantes naturais, mas o padrão internacional para o teor de fósforo no biodiesel é bastante exigente devido à identificação de incrustações de fosfatos nas paredes internas dos catalisadores empregados para controle das emissões. Assim, é inevitável que os ésteres do óleo de soja apresentam baixa estabilidade à oxidação, constituindo-se em problema crítico para o armazenamento e o uso continuado de amostras não aditivadas (RAMOS,2017).

Sabe-se que os óleos e gorduras usados na preparação de alimentos, podem ser empregados na síntese do biodiesel. Todavia, a qualidade do material influencia diretamente os resultados da alcoólise. Quando um material é utilizado repetidas vezes na fritura por imersão as matérias graxas sofrem degradação por reações hidrolíticas e oxidativas tornando-as inadequadas para o processamento de alimentos (KULKARNI,2006; KOCHEPKA, 2015; DEMIRBAS, 2006).

A oxidação é a principal reação indesejada responsável pelas modificações das características físico-químicas e organolépticas do óleo, onde é acelerada pela alta temperatura do processo, que torna o óleo escuro, viscoso, aumenta sua acidez e desenvolve odor desagradável. Embora seja possível, a purificação desses óleos não é realizada pelo desfavorável valor econômico, todavia o descarte precisa ser controlado pela Vigilância Sanitária, por ser um efluente de grande impacto ambiental. Além disso, esses resíduos podem ser aproveitados para a produção de biodiesel, através da esterificação, cujo produto corresponde à mesma mistura de ésteres alquílicos produzida a partir da transesterificação de óleos neutros. Todavia, as impurezas adquiridas na cocção de alimentos podem apresentar forte influência sobre a eficiência do processo e sobre a toxicidade de suas emissões e, conseqüentemente, na qualidade do biodiesel. Quando utilizado para a purificação de óleos com um alto teor de água e AGLs, o custo e a dificuldade de separação aumentam, porém, o aproveitamento desses resíduos é benéfico sob o ponto de vista ambiental, visto que o seu descarte inadequado que pode contaminar os corpos hídricos (SALTARIN,2013)

Quanto as propriedades do biodiesel, essas sofrem variação conforme a composição de ácidos graxos na matéria-prima. Contudo, é necessário que as propriedades sejam similares às do diesel de petróleo, para que sejam utilizados em motores do ciclo diesel sem haver grandes ajustes no motor (GUI,2008). Assim, precisa-se adaptar o bicomcombustível às exigências específicas do motor, a partir do contínuo melhoramento na produção do bicomcombustível. Com a tecnologia cada vez mais inovadora o mercado é mais exigente, principalmente quanto às emissões e ao sistema de injeção, todas as iniciativas sérias em relação ao biodiesel devem ter no controle de qualidade o seu ponto mais crítico. Assim, identificar uma matéria-prima abundante, barata e de boas propriedades possui importância absolutamente estratégica para a produção do bicomcombustível, pois a partir dessa escolha precisará muitas vezes alterar as tecnologias do processo de produção.

2.5 ÁLCOOL

Os monoálcoois de cadeia linear, como metanol, etanol, propanol e butanol, são os únicos álcoois que podem ser utilizados na transesterificação. No entanto, durante a reação, geralmente são utilizados álcoois de cadeia curta, pois isso reduz o tempo de reação. Quando álcoois de cadeia longa são usados na transesterificação, o tempo necessário para a decantação da glicerina é inversamente proporcional ao seu uso. O aumento na demanda de álcool pode resultar em um custo mais elevado, devido ao processo de recuperação (SALTARIN, 2013). Dessa forma em geral os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol.

Embora as diferenças químicas entre o biodiesel metílico e etílico sejam quase imperceptíveis, a maioria dos países opta pela rota metílica devido a questões econômicas, como a baixa disponibilidade de etanol e ao menor preço do metanol em comparação ao etanol. No entanto, o

Brasil apresenta um cenário atípico devido à sua imensidão territorial e oferta abundante de etanol, tornando a rota etílica uma opção vantajosa e competitiva em relação ao metanol (SALTARIN, 2013).

2.5.1 Vantagens do etanol e metanol

O álcool mais comumente utilizado na produção de biodiesel é o metanol, devido a vários fatores, incluindo seu baixo custo, menor tempo e temperatura exigidos no processo e menor consumo de energia, além de ser mais reativo em relação ao etanol para as mesmas condições de operação. Para cada 1.000 L de biodiesel produzido, são necessários 90 Kg de metanol, o que representa cerca de 30% menos consumo do que o etanol (SILVA, 2011).

Apesar dessas vantagens, o uso do metanol na produção de biodiesel exige maiores cuidados devido à sua alta volatilidade e ao seu caráter altamente tóxico. Embora possa ser obtido a partir de biomassa, o metanol é tradicionalmente produzido a partir de fontes fósseis. Por outro lado, a rota etílica apresenta suas próprias vantagens, como a vasta disponibilidade do álcool no Brasil, que é produzido através da biomassa, significando uma produção de biodiesel 100% renovável. Além disso, os ésteres etílicos apresentam maior índice de cetano e lubrificidade do que os ésteres metílicos (SILVA, 2011). O etanol também é mais solúvel no óleo do que o metanol, o que aumenta a transferência da massa durante a reação de transesterificação. Além disso, o biodiesel produzido utilizando etanol tem um menor ponto de entupimento e ponto de nevoa do que o biodiesel produzido com metanol, o que aumenta a capacidade de armazenagem do biodiesel (SALTARIN, 2013).

No entanto, a produção de biodiesel etílico também tem suas desvantagens. Embora os processos das rotas metílica e etílica sejam similares, a presença de etanol na reação de transesterificação pode dificultar a separação de fases entre os ésteres etílicos e a glicerina. Isso ocorre porque essas duas substâncias são mutuamente solúveis. Dependendo da razão molar entre o etanol e o óleo utilizado na reação, pode ser necessário adicionar glicerina ou evaporar o etanol para estimular a separação de fases, caso ela não ocorra espontaneamente. Além disso, a desidratação do álcool pode ser um desafio devido ao azeotropismo, que implica maiores gastos energéticos.

2.6 Arraste gasoso em processo fermentativo extrativo

O arraste gasoso pode ser descrito como sendo a transferência de massa de um composto de uma fase líquida para uma fase gasosa por meio de um gás de arraste. Esse

processo também pode ser conhecido como dessorção, stripping, air stripping ou gas stripping (SOUTO, 2009).

Para entender como se dá o processo de arraste gasoso, precisa-se compreender que esse consiste na alimentação de gás e distribuição do mesmo por um impelidor mecânico no interior de um reator. Há a formação ou a quebra das bolhas formadas nos reatores, o líquido ao redor vibra resultando na remoção de voláteis da mistura de reação. Os voláteis podem ser condensados e separados por um condensador comum, sendo que o tamanho da bolha afeta a transferência de massa e a mistura hidrodinâmica do reator (BOYD E VARLEY, 1998). São vários os tipos de gases que podem ser utilizados para o arraste gasoso, todavia depende das condições do reator e da miscibilidade do componente o qual é desejada a recuperação. A corrente gasosa passa ascendentemente através do reator removendo os componentes voláteis da solução líquida, tornando-se mais enriquecida nos componentes mais voláteis (MULLHOLLAND E SHEPPARD, 1987).

Vários são os fatores que influenciam a remoção de compostos voláteis por arraste gasoso. Como a eficiência da retirada do etanol do sistema é o principal objetivo do trabalho, é importante discutir algumas variáveis que, a priori, tem influência direta sobre a remoção do etanol no processo de arraste gasoso, como: vazão do gás de arraste, temperatura da solução que contém o composto a ser removido e o tamanho das bolhas (VRIJE, 2013).

O efeito da temperatura possui relação direta com a redução da tensão superficial, o aumento da pressão de vapor dos componentes mais voláteis e, conseqüentemente, o aumento da velocidade de vaporização. No entanto, quando se pretende utilizar o arraste gasoso, por exemplo, durante a fermentação alcoólica (fermentação extrativa), essa temperatura se vincula à temperatura ótima da levedura que está sendo empregada no processo (VRIJE, 2013). Contudo, como no presente trabalho não há uma restrição clara à temperatura da solução sob arraste, como ocorre nos processos fermentativos extrativos, devido às características da levedura, foi estabelecido por conveniência a mesma temperatura em que se deu a reação de transesterificação.

Outra variável importante é a vazão de gás inserida no reator. De acordo com a teoria dos dois filmes (LEWIS E WHITMAN, 1924), a transferência do etanol da fase líquida para a fase gasosa (dióxido de carbono) ocorre quando a bolha de CO₂ é coberta por uma película estagnada de líquido. A resistência à transferência de massa é diretamente proporcional à espessura dessa película. Assim, ao aumentar a vazão do gás de arraste aumenta-se a turbulência, o que reduz a espessura da película estagnada. Com isso, a resistência à transferência de massa diminui, aumentando a velocidade de transferência de massa.

O tamanho das bolhas de gás inseridas no reator pode afetar a transferência de massa dos compostos voláteis para a fase gasosa. Em geral, bolhas menores apresentam maior área superficial, arrastando uma quantidade maior do componente de interesse. Para investigar o efeito do tamanho da bolha no processo de arraste gasoso dos compostos ABE, EZEJI et al.

(2005) realizaram testes com um impelidor e um aspersor de bolhas. O aspersor produz bolhas menores que 0,5 mm de diâmetro, enquanto o impelidor trabalha com um intervalo de tamanho de bolha fixo (entre 0,5-5 mm de diâmetro). Segundo EZEJI et al. (2005), o uso do aspersor não melhorou a eficiência do arraste gasoso para remover o butanol. O autor concluiu que ambos os dispositivos (impelidor e aspersor) são igualmente eficazes na remoção do produto de interesse, mas o aspersor tem algumas desvantagens. A produção excessiva de espuma é observada com o uso do aspersor, devido ao tamanho menor das bolhas, o que requer a adição de anti-espumante em excesso. O anti-espumante afeta a hidrodinâmica do sistema e o comportamento das bolhas, reduzindo a área interfacial disponível para a transferência de massa.

2.7 Objetivo

É nesse contexto que se levantou a possibilidade de contornar a problemática referente à formação de emulsão entre biodiesel e glicerol, devido à presença excessiva de álcool etílico na solução. Deste modo propõe-se neste trabalho, estudar o emprego do método de arraste gasoso, artifício já amplamente estudado na aplicação em processos fermentativos extrativa, como alternativa para remoção do etanol presente na solução produto da reação de transesterificação pela rota etílica, na cadeia de produção do biodiesel.

3. Metodologia

3.1 Produção de Biodiesel

O sucesso da reação de transesterificação no processo de produção de biodiesel é influenciado pela preparação da matéria prima e pelas propriedades físico-químicas do óleo. Dessa forma, escolheu-se utilizar neste trabalho óleo refinado de soja a fim de obter maiores taxas de conversão na reação de transesterificação.

A metodologia experimental utilizada no trabalho pode ser dividida em 2 etapas. A primeira é a preparação dos reagentes e reação de transesterificação, e a segunda é a realização do arraste gasoso da solução e deposição da mesma em um funil de decantação.

3.1.1 Reação de transesterificação pela rota etílica

Todo método utilizado nesta pesquisa, relativo a etapa de transesterificação, abrangendo assim, as escolhas de proporção óleo-etanol, óleo-catalisador, além de parâmetros de reação como temperatura, tempo e agitação do meio, foram todas baseadas no trabalho de

SALTARIN (2013). Este buscou analisar os efeitos da razão mássica etanol / óleo e temperatura na produção de biodiesel. Será utilizado neste trabalho as condições de processo que resultaram de acordo com SALTARIN numa conversão global de 97,31% em ésteres.

A separação e preparação dos reagentes para a reação de transesterificação inicia-se com a pesagem de 500g de óleo através de uma balança analítica. Após a pesagem, o óleo foi deixado sob aquecimento e leve agitação em um reator experimental de 1L até atingir 60° C, enquanto é preparado a solução etanol-catalisador. As razões mássicas etanol / óleo e hidróxido de sódio / óleo utilizadas foram de 50% e 0,5% respectivamente. Dessa forma pesou-se 2,5 gramas de hidróxido de sódio, com o auxílio de um vidro de relógio e um bastão de relógio. Em seguida, o catalisador foi depositado em um becker de 500ml juntamente com 250g gramas de etanol. Utilizou-se um agitador magnético para dissolver completamente o hidróxido de sódio formando assim o alcoolato. A seguir inicia-se o processo da reação de transesterificação realizado no reator experimental, mostrado na Figura 9, onde o óleo é misturado com o alcoolato e mantido a uma temperatura de 60° C sob agitação de 600 RPM, durante 2 horas.

Figura 9 - Reator experimental de biodiesel e banho termostatizado



Fonte: O autor (2021)

O dimensionamento do reator de biodiesel permitiu que ele trabalhasse com uma capacidade máxima de 1 litro, enquanto o agitador mecânico, previamente regulado para operar a 600 rpm, garantia a homogeneização da mistura. O controle de temperatura da reação foi assegurado por meio de uma camisa de controle interno conectada a um banho termostatizado, mantendo a temperatura em 60° C, que foi monitorada por um termômetro adaptado inserido no interior do reator. Após a adição do óleo e o alcoolato, o agitador mecânico operou por 2 horas,

o tempo necessário para a realização da reação de transesterificação. Ao final do processo, a mistura foi transferida para um becker para ser pesada.

3.1.2 Extração do etanol por arraste gasoso

No processo de remoção do etanol por arraste gasoso foi realizado em um reator pneumático de aço inox com formato cilíndrico de dimensões de 200 x 100 mm (altura x diâmetro). O reator pneumático é dotado de um aspersor além de uma camisa de controle interno que pode ser conectada a um banho termostatizado. Foi utilizado para alimentação do reator uma bomba de ar comprimido e para controle da vazão um fluxômetro com escala de 1 a 15 L.min⁻¹. Todo o arranjo experimental do arraste gasoso pode ser visualizado na Figura 10. Na maioria dos ensaios realizados foi acoplado, também ao reator pneumático, uma curva de PVC de 90° com mesmo diâmetro interno do reator, de modo a formar um prolongamento curvo no caminho percorrido pelo fluido gasoso que transpôs a mistura. A finalidade de inserção do obstáculo, representado pela curva, na trajetória do gás de arraste, é trazer mais realismo às condições do processo, frente que idealmente o reator pneumático não terá saída livre para o ambiente, sendo ligado provavelmente a um sistema de recuperação de etanol através de tubulação.

Figura 10 - Reator pneumático acoplado a banho termostatizado e compressor de ar

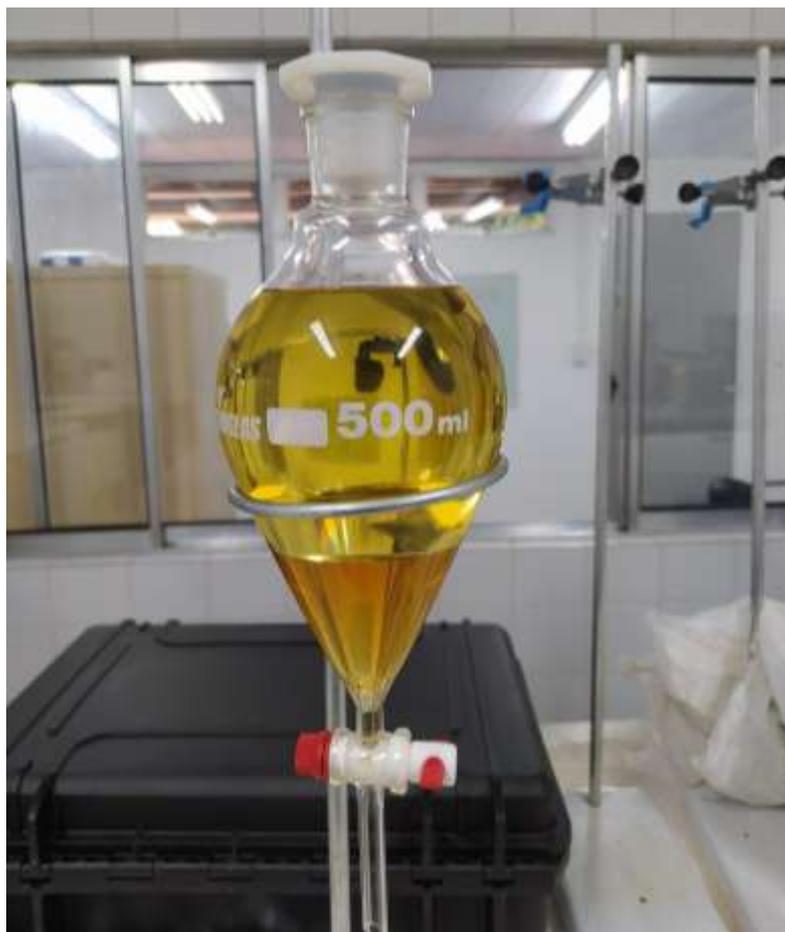


Fonte: O autor (2021)

Na etapa de extração, a solução que foi transferida para b quer e pesada após a rea o de transesterifica o   depositada no reator pneumático com compressor já em opera o e banho ajustado para 60  C. Após colocada toda soluço   ajustada a vazão de interesse, que pretende ser analisada no ensaio, através do flux metro. Ao longo do processo de arraste gasoso a soluço   retirada do reator por meio de dreno e pesada na balança analítica a cada 15min, contados a partir do início da opera o. Ao final do processo, que tem

duração variada de acordo com o planejamento experimental, a solução é pesada pela última vez e posta no funil de decantação a fim de observar a ocorrência ou não da separação. Forma de como é observado a separação das fases pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Separação de fases em funil de decantação



Fonte: O autor (2021)

A mensuração da massa de álcool que está sendo extraída no processo é realizada através da massa que é subtraída da solução. Uma vez que os compostos mais impactados e sensíveis a técnica de arraste gasoso são os voláteis, considerar que a massa que é perdida pela mistura é composta apenas de álcool é plenamente razoável, dado que o único composto volátil presente na solução é o álcool. Além disso, foi realizada verificação empírica desta hipótese ao coletar pequena amostra de condensado da corrente gasosa que atravessa a solução, e submetê-la à análise cromatográfica. Nele, o cromatógrafo apontou o único pico no Álcool Etílico, corroborando o posicionamento de que toda massa perdida ao longo da etapa refere-se

ao Álcool. Mesma consideração é feita para justificar também, pequena perda de massa da solução (cerca de 10g) ao longo da reação de transesterificação, apesar de não ter sido feita análise cromatográfica do condensado nessa etapa. Tais considerações são essencialmente pertinentes na concepção do parâmetro Coeficiente de Arraste (CA) que será apresentado a seguir.

O coeficiente de arraste (CA) é um parâmetro criado para mensurar a porcentagem da massa de álcool que é removida. Dessa forma ele representa quanto do álcool excedente foi extraído da solução, podendo ser calculado de acordo com a seguinte equação

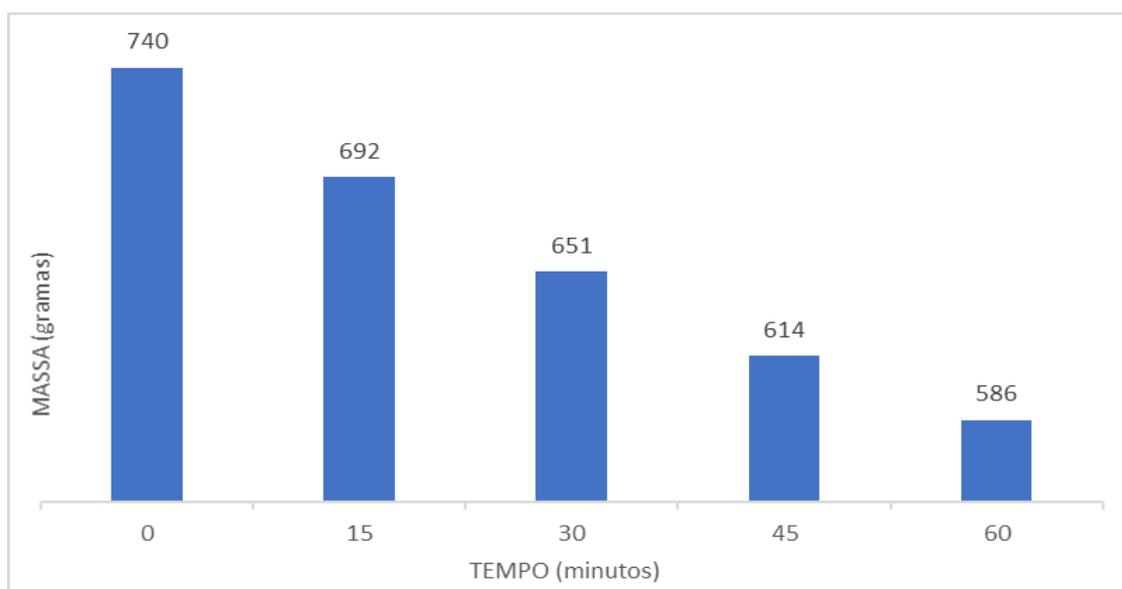
$$CA = 1 - (MS - 577,7)/174,8$$

Onde MS é a massa de toda solução. Esta equação considera conversão em ésteres de 95% na reação de transesterificação. Com esta taxa restaria ao final na reação aproximadamente 174,8 gramas de etanol em excesso solubilizado na mistura. Dessa forma, subtraindo este valor da massa total dos reagentes chegamos ao valor de 577,7 gramas, que representa a massa da solução retirando todo o álcool excedente. Assim o CA apontaria 100% de álcool extraído se a mistura chegasse a 577,7 gramas. Os cálculos que levaram aos resultados da massa de álcool em excesso ao final da reação considerando 95% de conversão em ésteres é mostrada no Anexo 1.

Resultados e discussão

Na Figura 12 é apresentado os valores médios da massa da solução, relativos às medidas de 4 ensaios, ao longo do arraste gasoso realizado com vazão de 10 L.min⁻¹. Observa-se a redução da massa da solução ao longo dos 60 minutos do processo, refletindo a ocorrência da extração do etanol pelo gás de arraste. A remoção do etanol é possibilitada ao combinar o seu caráter volátil com a coerção para estabelecimento de contato entre o mesmo e o gás de arraste.

Figura 12 - Massa da solução sob arraste gasoso de 10 L.min-1



Fonte: O autor (2021)

As medições das massas apresentaram certa precisão (Tabela 3) ao expressarem baixos valores de desvio padrão e desvio médio, refletindo boa replicabilidade do método utilizado.

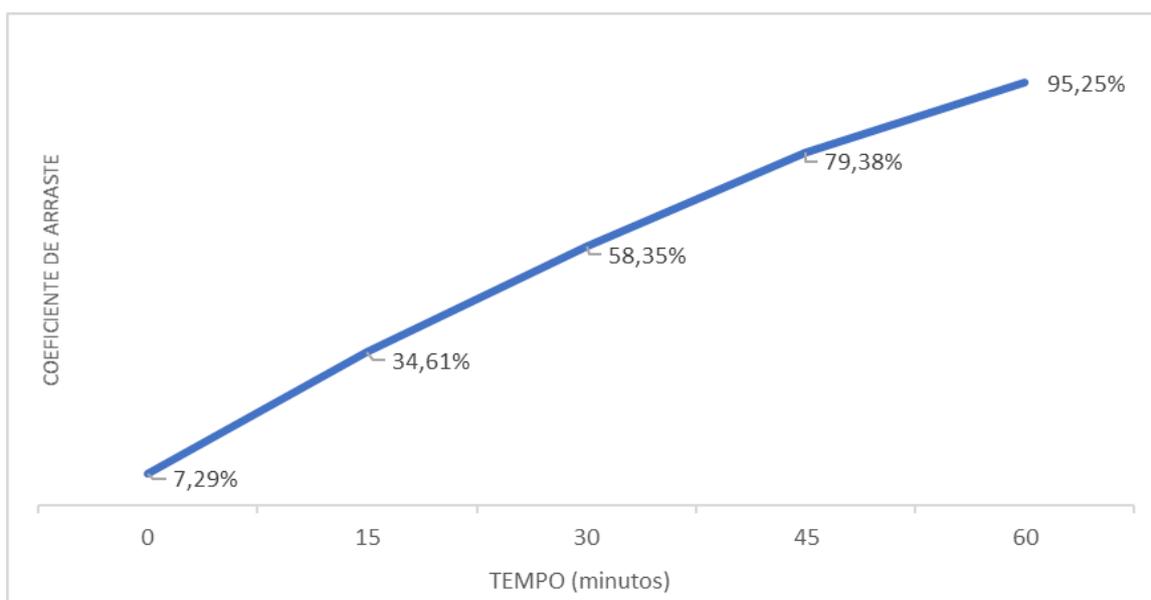
Tabela 3 - Parâmetros estatísticos para cada período de medição

Tempo (min)	0	15	30	45	60
Média	740	692	651	614	586
Desv. Médio	1,25	4,00	3,75	5,25	4,50
Desv. Pradrão	1,48	4,06	4,39	5,76	5,24

Fonte: O autor (2021)

Para uma percepção mais clara da quantidade de álcool removido é mostrado na Figura 13 o Coeficiente de Arraste (CA), calculado utilizando os valores médios dos ensaios. Nela é possível visualizar que ao final do processo de arraste gasoso cerca de 95% do etanol, previamente contido em excesso na solução, fora removido dentro de 1h. É possível perceber também, que a curva apresenta um comportamento logarítmico, exibindo portanto maiores variações no início do processo de arraste gasoso e menores contribuições na extração ao fim do processo. Tal comportamento é justificado frente que ao final do processo, quando a quantidade de etanol disperso na solução é baixa, o contato entre o etanol e o gás, fator chave para efetividade do processo de arraste gasoso, se torna menos frequente, reduzindo assim a taxa de remoção. Tal comportamento apresenta tendência de convergência para um valor único.

Figura 13- CA ao longo do arraste gasoso com vazão 10L.min-1

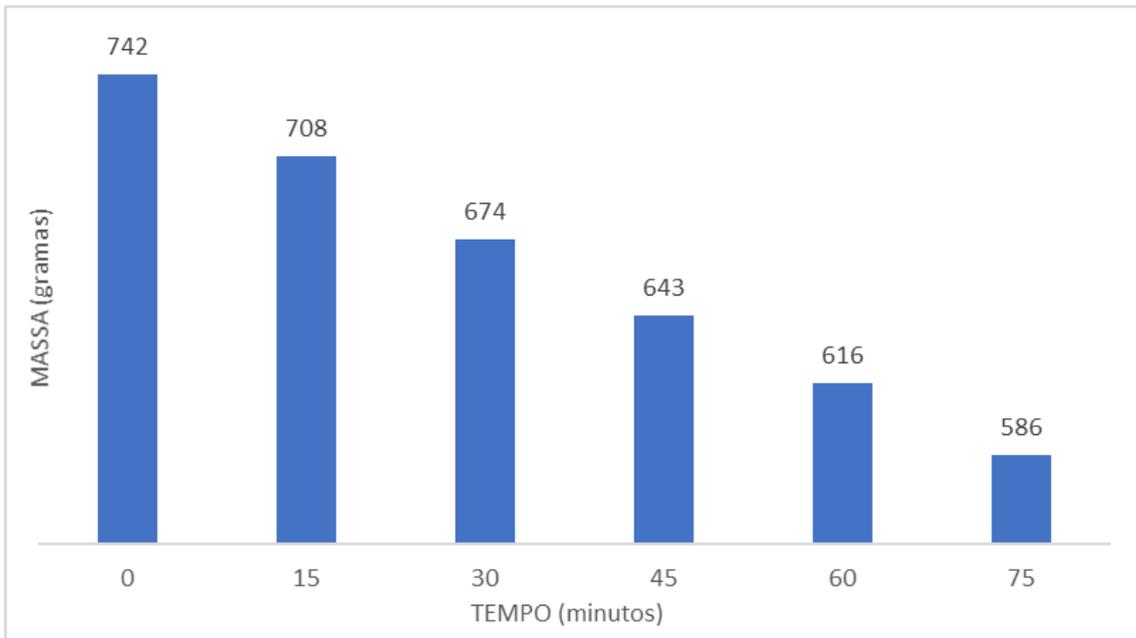


Fonte: O autor (2021)

Dessa forma já mostra-se notável o sucesso da metodologia no alcance do objetivo principal, referente à remoção do álcool presente em excesso na solução.

Ensaio semelhante aos apresentados anteriormente, e portanto, com vazão de arraste de 10 L.min-1, foram realizados adicionando, desta vez, a curva de 90° (Figura 14). Neste experimento, realizado em duplicata, foi observado uma remoção mais lenta do etanol se comparado ao mesmo ensaio realizado sem a presença do desvio. Apesar de ambos os experimentos (Figura 12 e Figura 14) terem sido utilizadas vazões de 10 L.min-1, este necessitou de um acréscimo de 15 minutos para solução atingir valor de massa semelhante ao primeiro. Essa leve redução de performance é palpável frente a adição da curva, uma vez que durante o arraste gasoso, parte do gás enriquecido com os compostos voláteis, troca calor com as paredes do desvio, condensando assim parte do etanol.

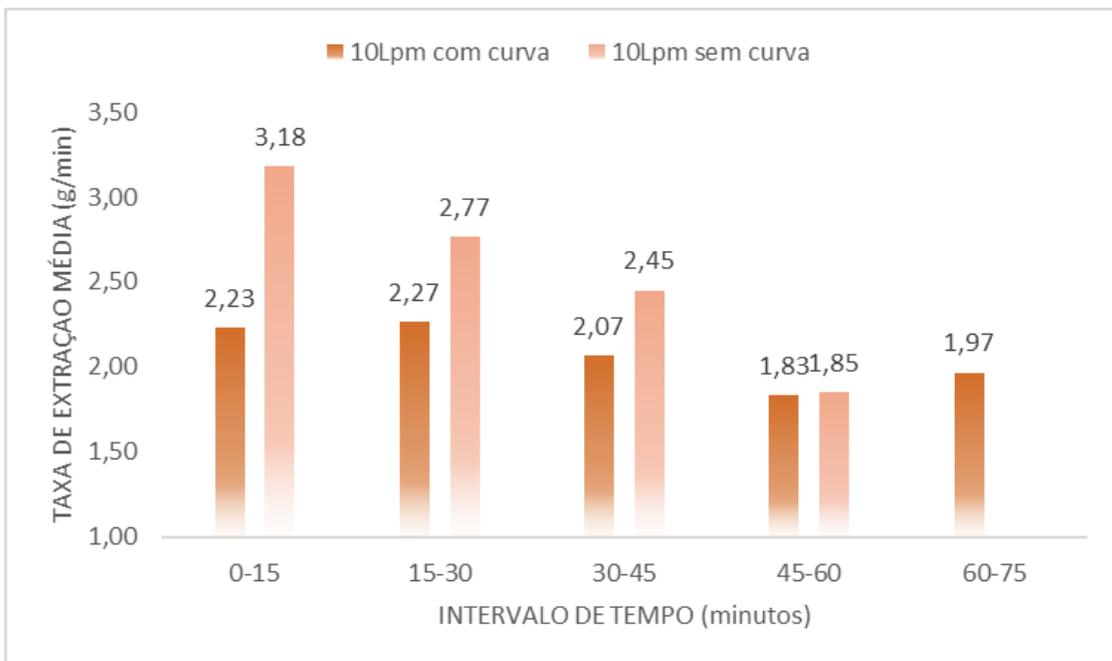
Figura 14 - Massa da solução sob arraste gasoso de 10L.min⁻¹ com curva de 90°



Fonte: O autor (2021)

A interferência da curva de 90° é mais nitidamente percebida no início do arraste gasoso onde a taxa de extração sofre maiores cortes (Figura 15). Dessa forma a curva atua como um limitador da taxa de extração, não permitindo que ela ultrapasse certos valores.

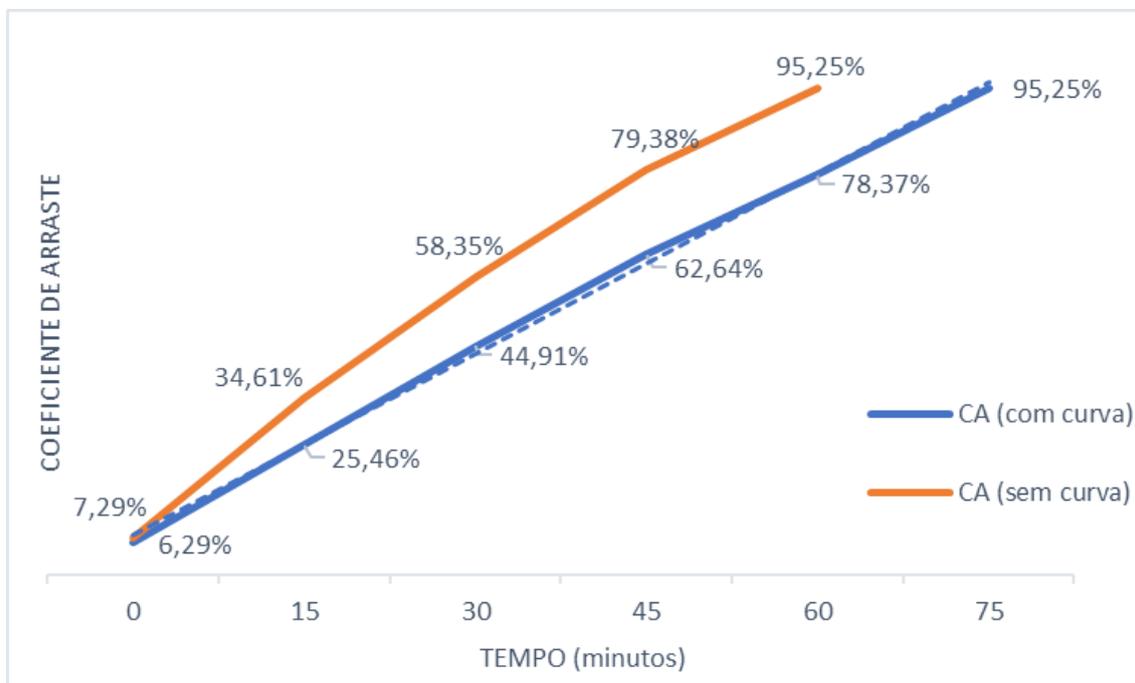
Figura 15- Taxa de extração média para ensaios com e sem curva de 90°



Fonte: O autor (2021)

Dessa forma, com uma maior equalização das taxas de extração ao longo do arraste gasoso, a remoção de etanol e, portanto, a evolução do Coeficiente de Arraste (Figura 16), apresentaram um comportamento mais linear.

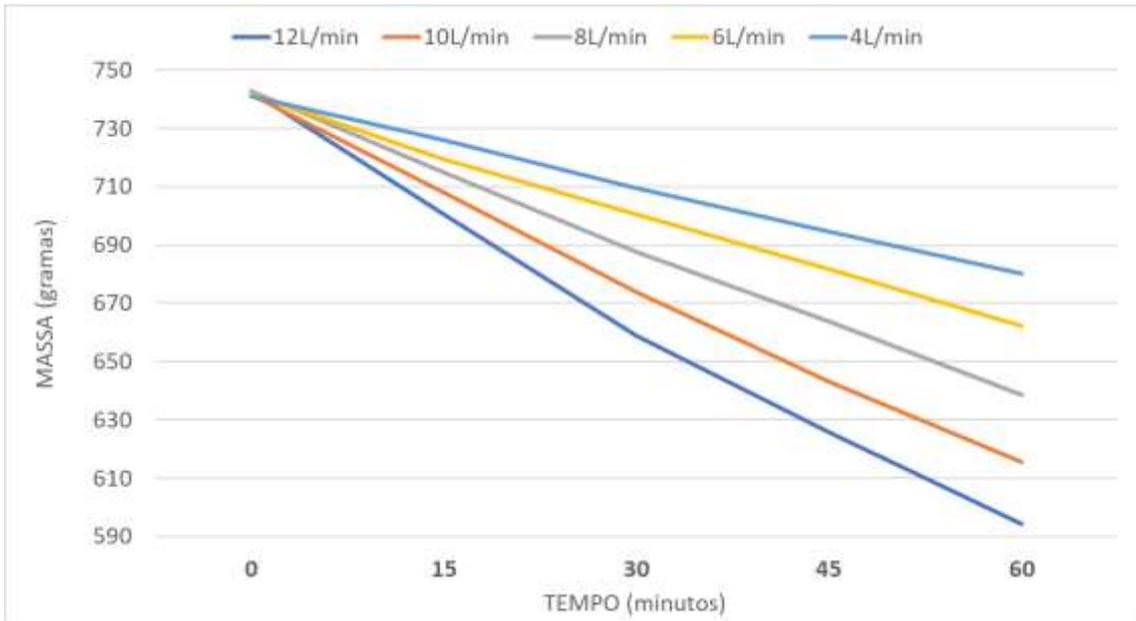
Figura 16 - CA de ensaios com e sem curva de 90° e vazão 10L.min-1



Fonte: O autor (2021)

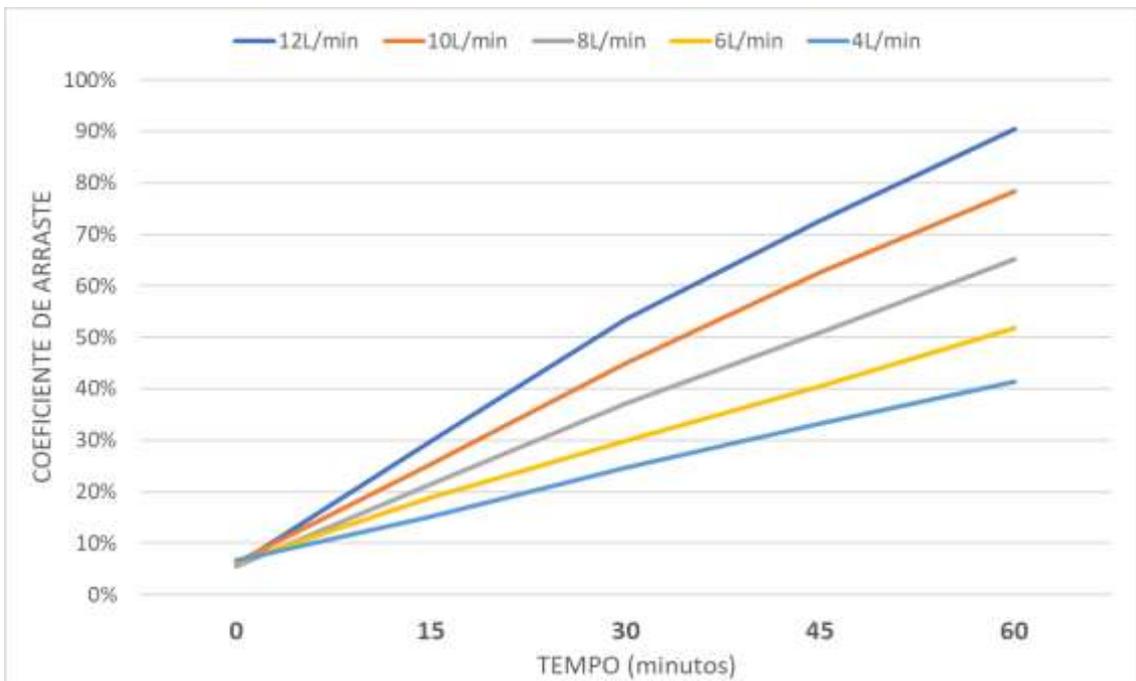
Com o intuito de entender melhor a influência da vazão no processo de extração do etanol por arraste gasoso, foi realizado também neste trabalho ensaios com diversas vazões que variaram entre 4 L.min-1 a 12 L.min-1. Nesta etapa todos os experimentos foram realizados em duplicata e a curva de 90° permaneceu acoplada ao reator. Foi estabelecido para todos os ensaios duração do arraste gasoso de 1 hora. Os resultados foram compilados nas Figuras 17 e 18, que retratam o progresso da massa da solução e do Coeficiente de Arraste ao longo do arraste gasoso, sob as diversas vazões aplicadas.

Figura 17 - Massa da solução sob arraste gasoso com vazões de 4 a 12 L.min-1



Fonte: O autor (2021)

Figura 18- CA ao longo do arraste gasoso com vazões de 4 a 12 L.min-1



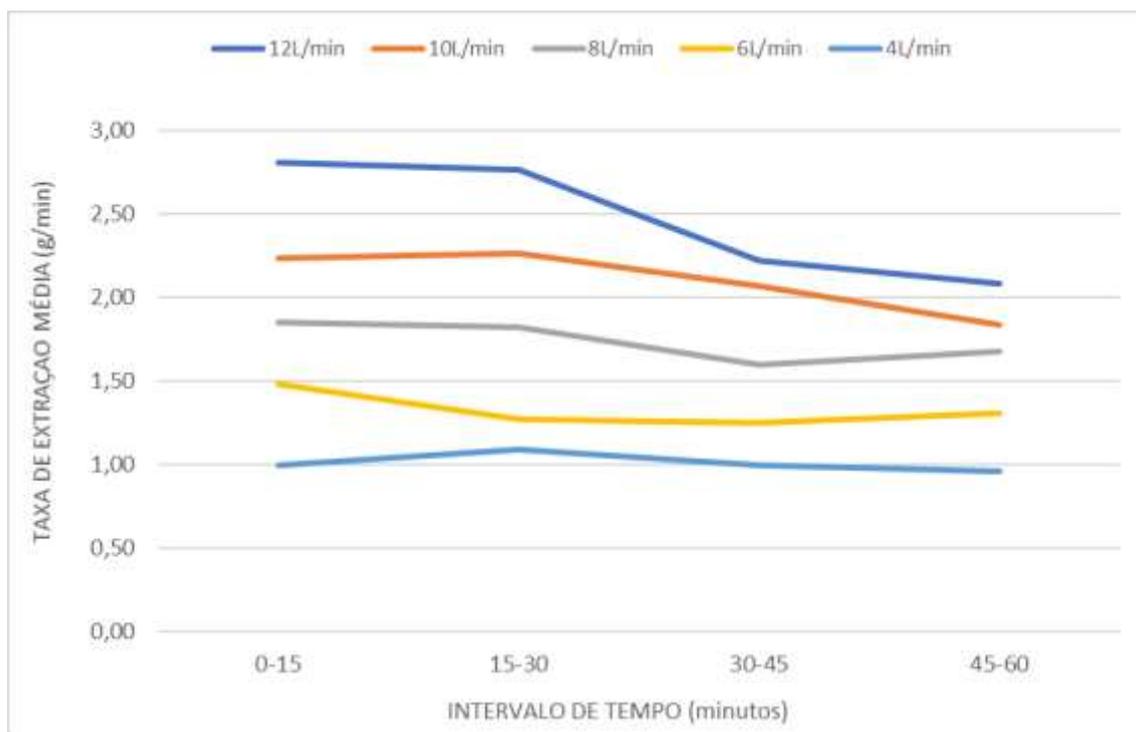
Fonte: O autor (2021)

Nota-se, como esperado, que maiores vazões provocaram maiores extrações de etanol. Comparando os extremos (vazão de 4 L.min-1 e 12 L.min-1) tem-se uma diferença de aproximadamente 90g ou 50% da massa excedente que deixou de ser extraída pelo ensaio de

4 L.min⁻¹ comparado com o experimento de 12 L.min⁻¹. Tal resultado deve-se ao fato de que quanto maior a vazão do gás de arraste, maior a turbulência gerada na solução, diminuindo com isso a resistência à transferência de massa, aumentando, portanto, a taxa de extração de etanol.

Foi calculada a taxa média de extração entre os intervalos de 15min de todos os ensaios (Figura 19).

Figura 19 - Taxa de extração média entre intervalos de 15min

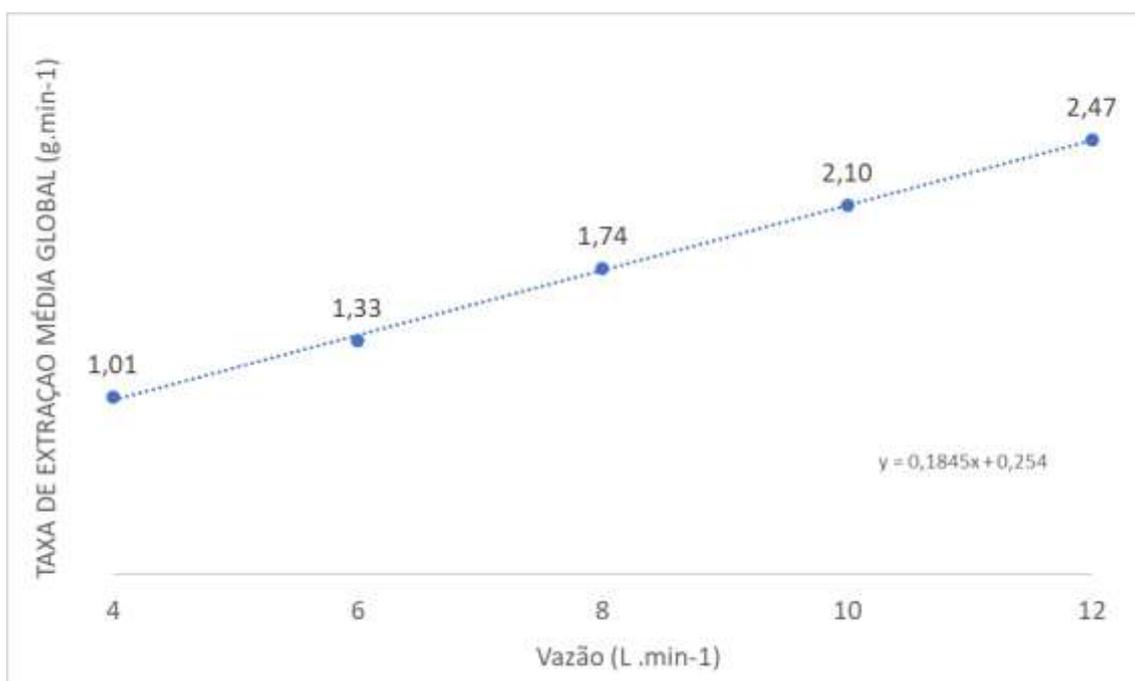


Fonte: O autor (2021)

Na Figura destaca-se inicialmente taxas de extração aproximadamente constantes durante o arraste (reflexo do comportamento aproximadamente linear da Figura 17 e Figura 18) sobretudo à medida que a vazão de arraste diminui. Percebe-se que ao passo que a vazão aumenta o declínio da taxa de extração passa a ser cada vez mais expressivo ao longo do arraste, como observado por exemplo nos ensaios com 12L.min⁻¹ e 10L.min⁻¹. Por outro lado, nos ensaios de 4L.min⁻¹ e 6L.min⁻¹ a taxa de extração pouco mudou do primeiro ao último intervalo. Tal comportamento é plausível, uma vez que nos experimentos de maior vazão, ao final do processo pouco resta de etanol na solução, diminuindo o contato entre o gás e o álcool, e conseqüentemente sua extração. Enquanto que nos ensaios com vazão baixa, após 1 hora ainda há bastante etanol na solução.

Analisando os ensaios agora de forma global temos na Figura 20 a taxa média global de extração para cada experimento. Nela mostra-se taxas de extração crescentes com a vazão de forma aproximadamente linear. Realizada uma regressão linear como os valores obtidos obtém-se uma curva com inclinação de 0,1845

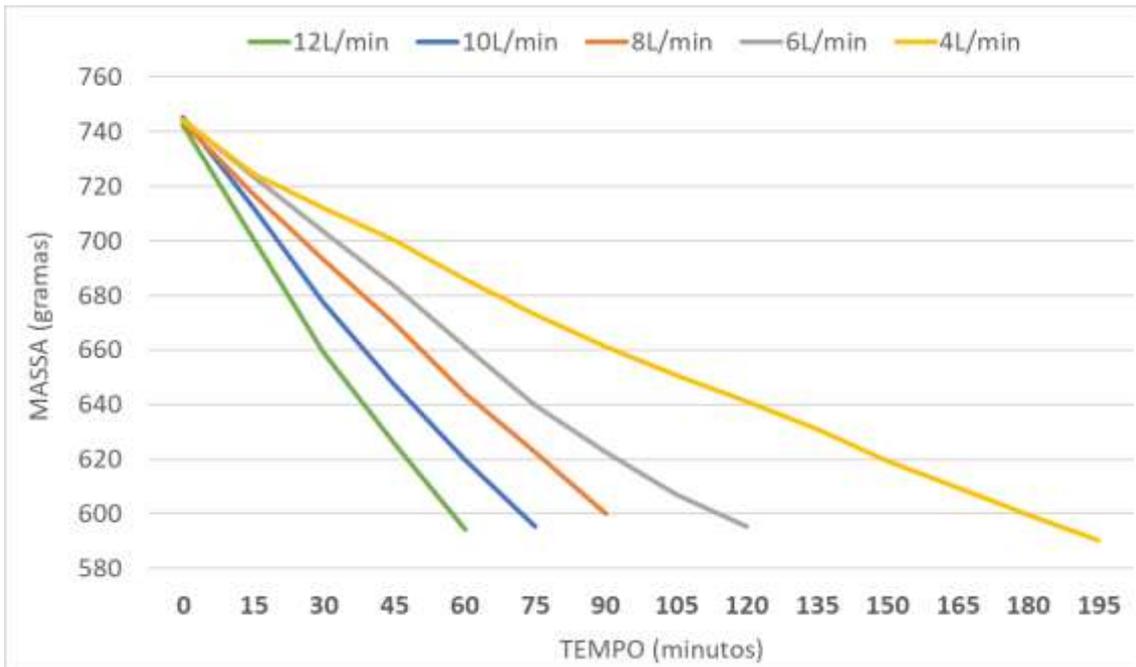
Figura 20 - Taxa média de extração global



Fonte: O autor (2021)

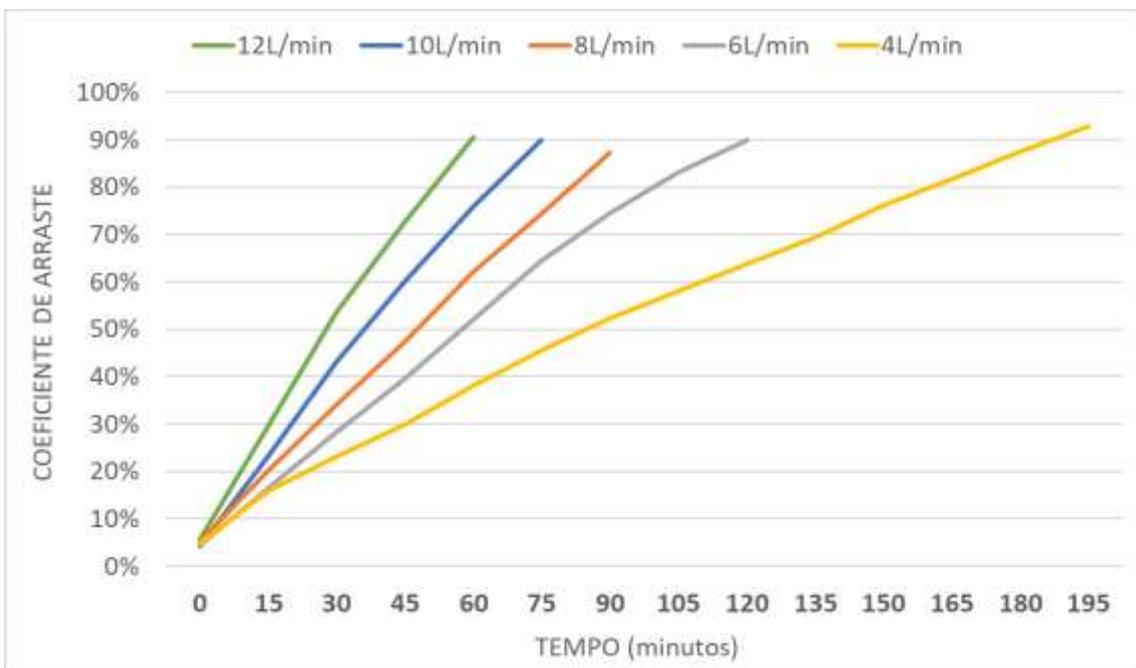
A fim de entender também o comportamento da solução sob cada vazão, se extraído próximo de 90% do etanol em cada uma delas, foi realizado uma série de ensaios onde a mistura permaneceu sob o arraste gasoso até seu coeficiente de arraste atingir valor próximo dos 90% de etanol extraído. Os resultados foram compilados nas Figuras 21 e 22, que retratam respectivamente o progresso da massa da solução e do Coeficiente de Arraste ao longo do arraste gasoso, sob as diversas vazões aplicadas. Assim como na etapa anterior os experimentos foram realizados em duplicata e a curva de 90° permaneceu acoplada ao reator. Avaliando o tempo necessário para cada experimento alcançar a porcentagem estabelecida, observa-se uma relação linear, onde foi necessário o dobro do tempo para que o ensaio de 6L.min-1 alcançasse um resultado semelhante ao ensaio de 12L.min-1. Assim como nos ensaios de 4L.min-1 e 8L.min-1.

Figura 21 - Massa da solução sob arraste gasoso com vazões de 4 a 12L.min-1



Fonte: O autor (2021)

Figura 22 - CA ao longo do arraste gasoso com vazões de 4 a 12L.min-1

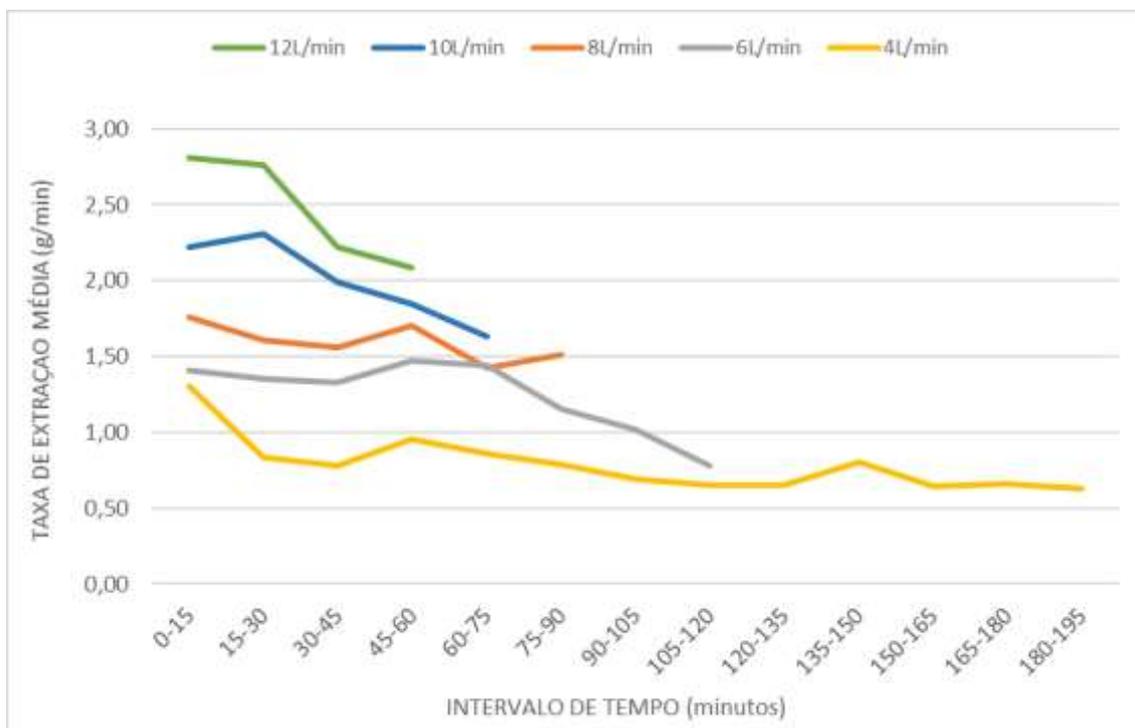


Fonte: O autor (2021)

Avaliando também nessa etapa a taxa média de extração entre os intervalos de pesagem através da Figura 23, notamos que diferentemente do comportamento observado na Figura 19, onde havíamos analisado apenas um corte do processo de arraste gasoso que estendeu-se por

1 hora, nestes ensaios o declínio da taxa média de extração pode ser percebido em todos os ensaios, até mesmo naqueles com baixas vazões (6 L.min⁻¹ e 4 L.min⁻¹). Neste caso, como todos os ensaios experimentaram um esgotamento do etanol ao final do processo, o declínio na velocidade de extração foi também dessa forma percebido em todos.

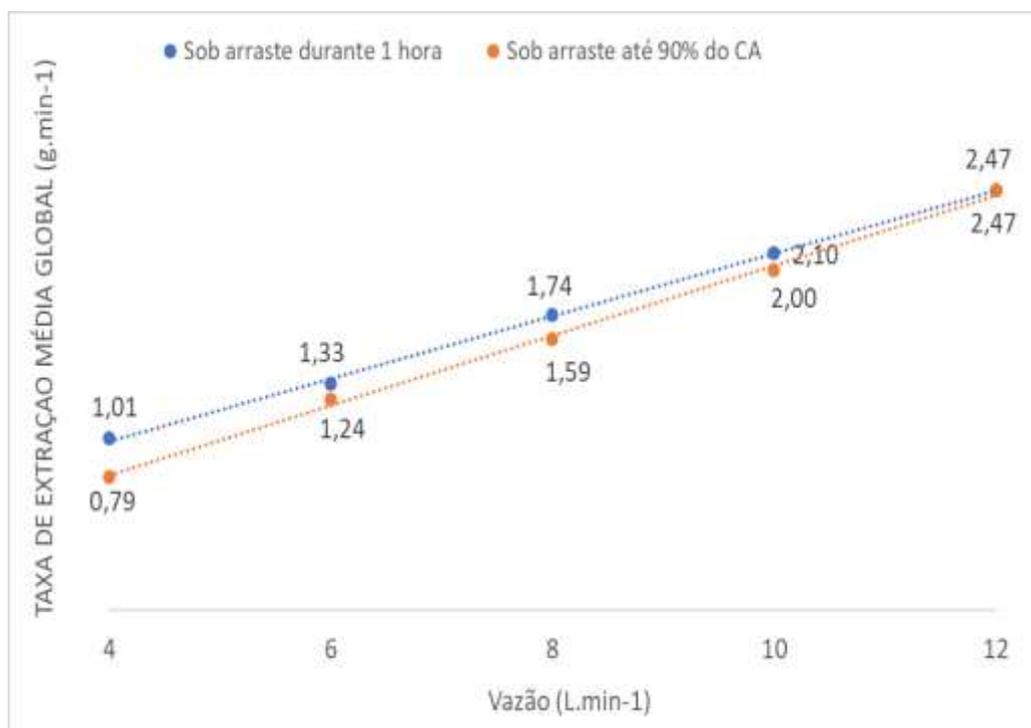
Figura 23- Taxa de extração média entre intervalos de 15min



Fonte: O autor (2021)

Analisando os ensaios sobre o aspecto da taxa média de extração global, em comparação com os resultados obtidos quando as soluções permaneceram sob arraste por apenas 1 hora, temos a Figura 24. Nela percebe-se uma leve queda na taxa de extração global, em comparação à etapa anterior, à medida que diminui a vazão, visto que a média global, nesta última etapa, engloba taxas de extração mais baixas referentes ao final do processo de arraste gasoso, conforme esgota-se o etanol na mistura. Com estes novos ensaios o coeficiente angular da reta que melhor se ajusta aos pontos obteve valor de 0,2059.

Figura 24 - Taxa média de extração global



Fonte: O autor (2021)

Por fim, é mostrado a seguir relatos fotográficos da separação entre biodiesel e glicerol provocado pelo arraste com duração de 1 hora para os ensaios com vazão de 4 L.min⁻¹, 8 L.min⁻¹ e 12 L.min⁻¹. Nas imagens de cada ensaio foram compiladas fotografias da decantação após 5 minutos, 10 minutos e 24 horas, respectivamente, contados a partir do instante que a solução foi depositada do funil de decantação.

Figura 25 – Produto do ensaio com vazão de 4 L.min⁻¹



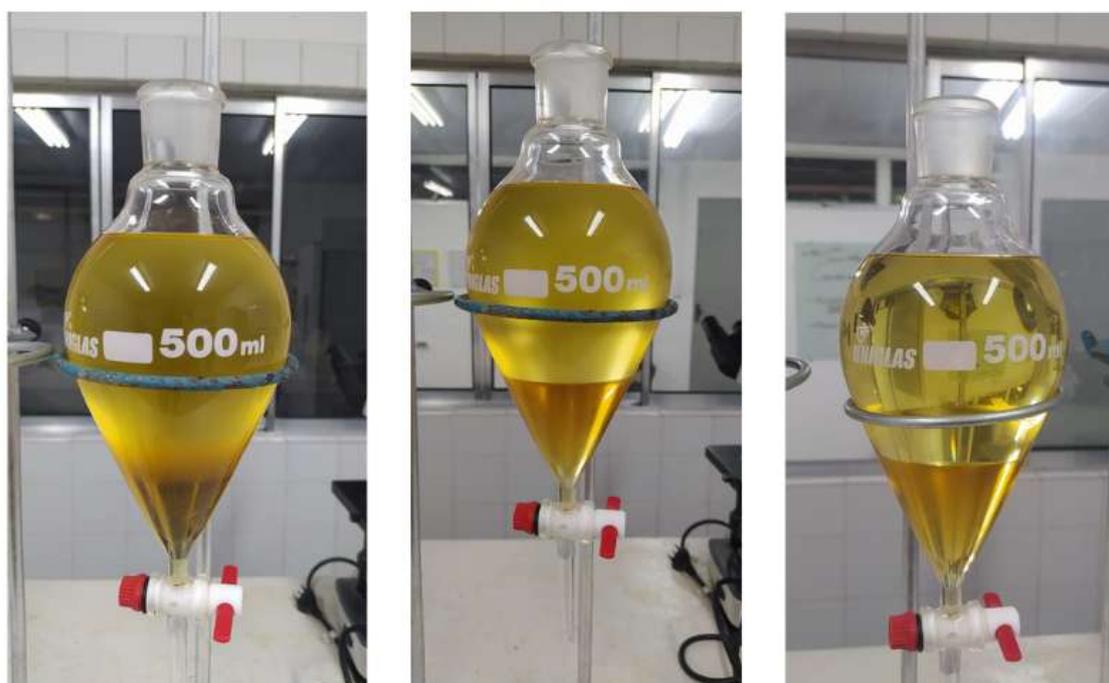
Fonte: O autor (2021)

Figura 26 – Produto do ensaio com vazão de 8 L.min-1



Fonte: O autor (2021)

Figura 27 – Produto do ensaio com vazão de 12 L.min-1



Fonte: O autor (2021)

Nota-se que os ensaios com vazões de 8 L.min-1 e 4 L.min-1 necessitam de dois funis de decantação cada, em contrapartida que o ensaio de 12 L.min-1 precisou de apenas um. Isso se deve ao fato que justamente nos ensaios de 8 e 4 L.min-1 ainda há considerável volume de álcool presente na solução depois de 1 hora de arraste gasoso, que apesar de permitir a

separação deve ser posteriormente removido e recuperado. Na Figura 27, relativo ao experimento com vazão de 12 L.min⁻¹, nota-se que a diferença de cores entre as fases é mais nítida, indicando fases mais concentradas de biodiesel e glicerol, sem a diluição percebidas nas Figuras 25 e 26, onde a diferença de cores entre as fases é mais branda.

Conclusão e perspectivas

A produção de biodiesel pela rota etílica pode se tornar viável ao utilizar-se de métodos eficientes para extração do álcool excedente aplicado na reação de transesterificação. Os resultados obtidos neste trabalho relativos ao emprego do arraste gasoso no processo de extração do etanol mostraram-se promissores ao conseguir extrair em alguns casos 90% da massa de etanol presente em 1 hora.

Os experimentos desempenhados para estudo da influência das variáveis de processo, vazão e tempo, elucidaram alguns aspectos do comportamento da metodologia de arraste gasoso voltada à extração de etanol em sistemas de produção de biodiesel. Corroborada a relação positiva entre vazão de arraste e taxa de extração verificou-se também que o comportamento dessa relação, dentro do intervalo de vazão estudado e das condições processuais estabelecidas, apresentou uma conduta linear tanto nos ensaios com duração de 1 hora quanto nos que permaneceram sob arraste até extração de 90% da massa de etanol. Os coeficientes angulares das retas que melhor se ajustaram aos pontos gerados pelas duas séries de experimentos, relativo a Taxa de extração média global, foram 0,1845 e 0,2059 respectivamente. Por outro lado, observou-se uma variação, por vezes notável, na Taxa de Extração média entre intervalos de medição no caso de avaliações individuais, sobretudo quando extraído ao longo do arraste próximo da totalidade o etanol em excesso. Constatou-se também a importância da minimização dos obstáculos na saída do reator de transesterificação até um possível e ideal sistema de recuperação, ao comparar os resultados obtidos na extração por arraste com e sem o prolongamento curvo adicionado ao reator.

Dessa forma, embora o arraste gasoso não seja empregado na indústria de produção de biodiesel, esse método apresenta grande potencial para tornar a produção de ésteres etílicos viável. Neste cenário, estudos futuros são necessários com o objetivo de investigar condições ótimas de temperatura, vazão do gás de arraste e duração do processo, com vista a maximizar a eficiência global da produção de biodiesel. Além disso, é requerido avaliar métodos de recuperação do álcool arrastado a fim de reciclá-lo dentro do sistema, diminuindo assim os custos de operação.

Referências

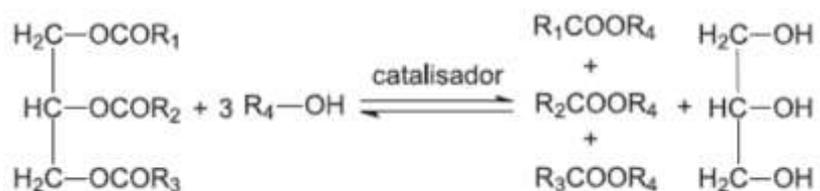
1. ALBUQUERQUE, A. A.; NG, F. T. T.; DANIELSKI, L.; STRAGEVITCH, L. *Reactive separation processes applied to biodiesel production from residual oils and fats: Design, optimization and techno-economic assessment of routes using solid catalysts*. **Energy**, v. 240, p. 122784, 2022.
2. ALBUQUERQUE, A. A. *Reactive separation process applied to biodiesel production: phase equilibrium, design, optimization and techno-economic assessment*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFPE, Recife, 2019.
3. KALVELAGE, P. M.; ALBUQUERQUE, A. A.; BARROS, A. A.; BERTOLI, S. L. *(Vapor-Liquid) Equilibrium for Mixtures Ethanol+ Biodiesel from Soybean Oil and Frying Oil*. **International Journal of Thermodynamics**, v. 20, n. 3, p. 159–164, 2017.
4. ALBUQUERQUE, A. A. *Processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFPE, Recife, 2015.
5. CHRISTOFF, Paulo. *Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial: Estudo de caso: Guaratuba, Litoral Paranaense*. Dissertação de Mestrado – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná - IEP, Curitiba, 2006.
6. PINTO, Camila Ramos da Silva. *Remoção de etanol por stripping empregando dióxido de carbono*. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
7. BELTRÃO, Napoleão Esberard de Macêdo; OLIVEIRA, Maria Isaura Pereira. *Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel*. **Embrapa**, p. 11-23, 2008.
8. SOUZA, Victor Hugo Alves de; SANTOS, Luan Tolentino dos; CAMPOS, Adriana Fiorotti; CAROLINO, Jaqueline. *Um panorama do biodiesel no Brasil e no mundo: esforços para a ampliação do setor e desafios*. **Revista Augustus**, v. 21, 2016.
9. SILVA, Paulo Regis Ferreira da; FREITAS, Thais Fernanda Stella de. *Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível*. **Ciência Rural**, v.38, n.3, p. 1-8, 2008.
10. PONCE, Gustavo Henrique Santos Florês. *Desenvolvimento de um processo fermentativo extrativo para produção de etanol por arraste gasoso*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

11. LIMA, Dario Oliveira; SOGABE, Vergílio Prado; CALARGE, Tania Cristina Costa. *Uma Análise sobre o Mercado Mundial do Biodiesel*. 46th Congress, 20-23 jul. 2008, Rio Branco, Acre, Brasil. 107939. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural (SOBER). Disponível em: <https://ideas.repec.org/p/ags/sbrfsr/107939.html>. Acesso em: 30 mar. 2022.
12. LIMA, Paulo César Ribeiro. *Biodiesel: Um novo combustível para o Brasil*. **Biblioteca digital da Câmara dos Deputados**, 2005.
13. SILVA, Tatiana Aparecida Rosa da. *Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais*. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
14. DEMIRBAS, A. *Importance of biodiesel as transportation fuel*. **Energy Policy**, v. 35, p. 4661, 2007.
15. KOCHEPKA, D. M.; DILL, L. P.; COUTO, G. H.; KRIEGER, N.; RAMOS, L. P. *Production of fatty acid ethyl esters from waste cooking oil using Novozym 435 in a solvent-free system*. **Energy Fuels**, v. 29, p. 8074, 2015.
16. KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. *Waste cooking oil - an economical source for biodiesel: A review*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901, 2006.
17. BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. *Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production*. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, p. 490–497, 2009.
18. RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. *Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis*. **Revista Virtual de Química**, v.9, n. 1, p. 317-369, 2016.
19. PARENTE JR, EXPEDITO; BRANCO, P. T. C. *Análise comparativa entre etanol e metanol visando utilização como coadjuvante químico na produção de biodiesel*. **Cadernos de Altos Estudos: O Biodiesel e a Inclusão Social**, n. 75, 2003.
20. SALTARIN, Manuel Jose. *Produção de biodiesel em laboratório a partir de óleo e gordura residual pela rota etílica com hidróxido de sódio*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Universidade Federal da Bahia, Salvador 2013.

Anexo A

Partindo-se da reação de transesterificação mostrada na Figura 10.

Figura 10 – Produto do ensaio com vazão de 12 L.min⁻¹



Fonte: Silva (2011)

Nela, 1 mol de triglicerídeo reage com 3 mols de álcool formando 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerina. Assim, considerando a massa molar do óleo de soja 873,32 gramas e a do etanol 46,07 gramas, temos que será consumido 79,13 gramas de etanol se 500 gramas óleo são postos a reagir com 95% de eficiência na reação. Portanto restará em excesso 174,83 gramas de etanol das 250 gramas postas no reator.