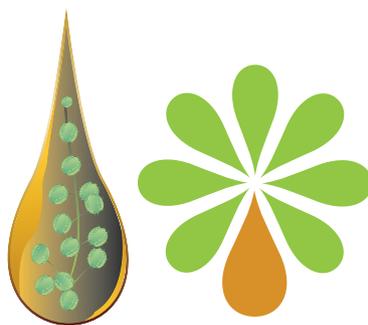


ISBN 978-85-65615-02-0



6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

BIODIESEL: 10 ANOS DE PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO NO BRASIL

A background image showing a coastal town built on a hillside, with a large sandy beach area visible. The town has several buildings, some with red roofs, and is surrounded by green vegetation. The sea is visible in the foreground.

VOLUME 1

**ANAIS - ARTIGOS CIENTÍFICOS
2016**



6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

BIODIESEL:
10 ANOS DE PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO NO BRASIL
Anais - Trabalhos Científicos

Editores:

Pedro Castro Neto

Antônio Carlos Fraga

Rafael Silva Menezes

Gustavo de Lima Ramos

Natal, 22 a 25 de Novembro de 2016

Rio Grande do Norte - Brasil

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
(6. : 2016 : Natal, RN).

Anais do 6. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia
de Biodiesel, 9. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas,
Óleos, Gorduras e Biodiesel, Natal, RN, 22 a 25 de novembro
de 2016 / Editores: Pedro Castro Neto ... [et al.]. – Lavras :
UFLA, 2016.

1432 p.

Bibliografias

ISBN 978-85-65615-02-0

1. Biodiesel. 2. Plantas oleaginosas. 3. óleos vegetais. I

Castro Neto, Pedro et al. II. Congresso Brasileiro de Plantas
Oleaginosas, óleos, Gorduras e Biodiesel.

CDD – 633.85

APRESENTAÇÃO

O Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) possui papel fundamental no processo de aprimoramento tecnológico do biodiesel brasileiro. No âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o módulo de Desenvolvimento Tecnológico é coordenado pelo MCTIC e objetiva organizar e fomentar a base tecnológica existente no País e norteá-la a gerar resultados que atendam às demandas do PNPB.

Nesse sentido, foi implantada a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), que articula os diversos atores envolvidos, permitindo a convergência de esforços e a otimização de investimentos públicos na busca por soluções para os desafios tecnológicos da cadeia produtiva, levando em consideração aspectos de sustentabilidade, geração de empregos e desenvolvimento regional.

Como ferramenta de avaliação e divulgação dos resultados dos projetos fomentados, o MCTIC promove, desde 2006, o Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e a Universidade Federal de Lavras promove, desde 2004, o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Eventos que em suas edições anteriores foram um sucesso, tanto em termos de público, como na divulgação do conhecimento gerado por pesquisadores de inúmeras universidades e institutos de pesquisa de todo o país. A partir de 2010 esses dois eventos foram realizados simultaneamente constituindo o maior evento técnico científico em biodiesel do mundo. Este evento é referência para as áreas de produção de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.

APRESENTAÇÃO

É estratégico para o setor de biodiesel possuir fóruns de discussão para se debater temas ligados à pesquisa, desenvolvimento e inovação em Biodiesel, como também promover encontros entre especialistas, estudantes, empresários e a sociedade civil para discutir meios para o desenvolvimento desse novo combustível.

Para o evento deste ano os organizadores receberam 884 trabalhos, dos quais 715 foram aprovados e serão expostos nas sessões de apresentação de pôster. Foram destacados trabalhos que também serão apresentados oralmente nas sessões temáticas. Busca-se atingir com a divulgação dos Anais do evento a difusão do conhecimento gerado, servindo como base para a continuidade das ações e como motivação para que a inovação tecnológica contribua de forma efetiva para os objetivos do PNPB.

Cordialmente,

Professor Pedro Castro Neto
Presidente do Congresso

Professor Antônio Carlos Fraga
Presidente da Comissão Técnico-Científica

Rafael Silva Menezes
**Coordenador de ações de
desenvolvimento
energético RBTB-MCTIC**

COMISSÃO ORGANIZADORA

Pedro Castro Neto
**Presidente do Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas,
Óleos, Gorduras e Biodiesel**

Rafael Silva Menezes
**Presidente do Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia
de Biodiesel**

Gustavo de Lima Ramos
Secretário-Geral

Antônio Carlos Fraga
Presidente da Comissão Técnico-Científica

Juliana Espada Lichston
Presidente da Comissão Local da UFRN

Rafael Peron Castro
Anderson Lopes Fontes
Secretários Comissão Local da UFRN

COMISSÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

Antônio Carlos Fraga (UFLA) - Presidente

Pedro Castro Neto (UFLA) - Vice-Presidente

Lucas Ambrosano (UEM) - Secretário

Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA) - Secretário

Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (G-Óleo/UFLA) - Secretário

MEMBROS DAS ÁREAS TEMÁTICAS

Aristeu Gomes Tininis (IFSP)

Bill Jorge Costa (TECPAR)

Bruno Galvêas Laviola (EMBRAPA)

Cláudio José de Araujo Mota (UFRJ)

Danilo Luiz Flumignan (IFSP)

Donato Alexandre Gomes Aranda (UFRJ)

Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (INT)

Fátima Menezes Bento (UFRGS)

Gustavo Lima Ramos (SETEC/MCTIC)

Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB)

Luiz Pereira Ramos (UFPR)

Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR)

Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG)

Paulo Anselmo Ziani Suarez (UnB)

Rafael Silva Menezes (SETEC/MCTIC)

Roberto Bianchini Derner (UFSC)

Rosenira Serpa da Cruz (UESC)

Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE)

Simoni Margaretta Plentz Meneghetti (UFAL)

COMISSÃO EXECUTORA

Associação dos
Pesquisadores em Plantas Oleaginosas,
Óleos, Gorduras e Biodiesel



Rede Brasileira de
Tecnologia de Biodiesel

SECRETARIA DE
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



REVISÃO E EDITORAÇÃO

Pedro Castro Neto (UFLA)
Antônio Carlos Fraga (UFLA)
Lucas Ambrosano (UEM)
Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (G-Óleo/UFLA)
Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA)

COMISSÃO DE TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO

Pedro Castro Neto (UFLA) - Presidente
Antônio Carlos Fraga (UFLA)
Gilson Miranda Júnior (BCC/UFLA)
Jaime Daniel Corrêa Mendes (BCC/UFLA)
João Paulo de Araújo (BCC / G-Óleo/UFLA)
Ferguson Antônio Gomes Peres de Souza (G-Óleo/UFLA)
Henrique Fidencio (G-Óleo/UFLA)
Arnon de Castro Oliveira (G-Óleo/UFLA)
Saulo Kirchmaier Teixeira (G-Óleo/UFLA)

AGRADECIMENTOS

Apoiadores, Autores, Congressistas, Expositores e Palestrantes.

MEMBROS DA G-ÓLEO

Associação dos Pesquisadores em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

Pedro Castro Neto (Presidente)
Lucas Ambrosano (Vice-Presidente)
Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (Tesoureiro)
Vinícius Reis Bastos Martins (Secretário)
Antônio Carlos Fraga
Arnon de Castro oliveira
Bárbara Lemes
Camilla Freitas Maia
Camilo José Rodrigues Dal Bó
Carlos Henrique Santos Fonseca
Carlúcio Queiroz Santos
Clara de Almeida Filippo
Daniel Augusto de Souza Borges
Danilo da Silva Souza
Diego Flausino Brasileiro
Erika Tokuda
Ferguson Antonio Gomes Peres de Souza
Gabriel Dlouhy Alcon
Gabriele de Faria Castro
Geovani Marques Laurindo
Gilson Miranda Júnior
Guilherme de Oliveira Martins
Gustavo de Almeida Adolpho
Hamilton Olinto Pimenta Lima Junior
Henrique Fidencio
Jaime Daniel Corrêa Mendes
Janice Alvarenga Santos Fraga
João Paulo de Araújo
Julia Andrade de Ávila
Juliana de Xisto Silva
Maraiza Assis Mattar Silva
Marcela Santos Moreira
Matheus Sterzo Nilsson
Paulo Rogério Ribeiro Pereira
Pedro Henrique Barcelos Mota
Pedro Rodolfo Bianchim de Oliveira
Rafael Peron Castro
Rodrigo Martins Santos
Sandra Regina Peron Castro
Sandro Freire de Araújo
Saulo Kirchmaier Teixeira
Stênio Carvalho
Thalita Caroline Azevedo Gonçalves
Thiago Matioli
Vitor Favareto Silva

REALIZAÇÃO

O Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biocombustíveis (G-Óleo) idealizado pelos professores Antônio Carlos Fraga



do Departamento de Agricultura e Pedro Castro Neto do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras, desde 2006 promove a

produção científica e realiza eventos acadêmicos voltados a estudantes, pesquisadores e empreendedores que atuam nas diversas etapas da cadeia produtiva do biodiesel, transferindo ao produtor rural por meio de eventos de extensão, onde inovações da pesquisa e indústria são levadas e apresentadas à comunidade.

A diversidade das áreas de atuação do grupo torna os projetos amplamente diversificados, englobando atividades em fitotecnia, química, projetos e manutenção de máquinas agrícolas e industriais, gerência e tecnologia de informação, administração, extração e purificação de óleos e gorduras, gestão de coprodutos e resíduos, todas associadas à produção científica visando inovação para a indústria e melhoria na produção rural.

REALIZAÇÃO

Com o objetivo de impulsionar o desenvolvimento tecnológico e a inovação do biodiesel no Brasil, o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) promove diversas ações, principalmente por meio da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), que envolve diversos atores da cadeia produtiva. Isso permite a convergência de esforços e a otimização de investimentos públicos, buscando soluções para os desafios tecnológicos do setor. Desde 2006, a Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (SETEC/MCTIC) promove o Congresso da RBTB com objetivo de disseminar os conhecimentos tecnológicos gerados, a divulgação das potencialidades da Rede, as competências e os trabalhos em andamento. A realização do evento envolve a comunidade científica e empresarial e abrange sete diferentes áreas temáticas: Matéria Prima; Armazenamento, Estabilidade e Problemas Associados; Caracterização e Controle da Qualidade; Co-Produtos; Produção do Biocombustível; Uso de Biodiesel; e Políticas Públicas e Desenvolvimento Sustentável.

Rede Brasileira de Tecnologia de

BioDiesel



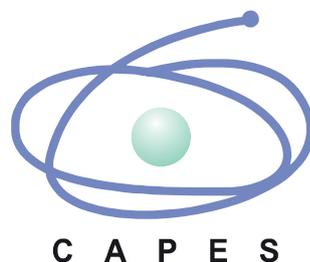
REALIZAÇÃO

SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

MINISTÉRIO DA
**CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES**



APOIO





6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

TRABALHOS CIENTÍFICOS APROVADOS

Hidrogenação dos ácidos graxos através da Hidrólise e Hidrogenação integrada do óleo de palma

Germildo Juvenal Muchave (TPQB-EQ/UFRJ, germildomuchave@gmail.com), Donato Alexandre Gomes Aranda (TPQB-EQ/UFRJ, donato.aranda@gmail.com).

Palavras Chave: Hidrólise, Hidrogenação Integrada, Óleo de Palma, Alcoóis Graxos

1 - Introdução

Os óleos vegetais, como matéria-prima renovável, têm sido utilizados frequentemente na Indústria Química para a obtenção de uma gama diversificada de produtos e coprodutos de elevado valor agregado através de várias vias, sendo uma destas através de método de hidrogenação.

É nesta perspectiva, que no presente trabalho, utilizando o óleo de palma, na presença de glicerina e água, foram avaliados os catalisadores mono e bimetalico de platina e molibdênio suportados em gama alumina em processos integrados para sintetizar os alcoóis graxos correspondentes. Diferentemente da maioria das pesquisas que produzem alcoóis graxos utilizando hidrogênio alimentado no reator de meio externo, nesta pesquisa, o hidrogênio é gerado e aplicado na hidrogenação dos ácidos graxos “in situ”, através do processo de hidrólise do óleo e reforma a solução aquosa de glicerina. É importante comentar que não foram encontrados na literatura trabalhos desenvolvidos com objetivo na produção de alcoóis graxos utilizando o processo de hidrólise e hidrogenação integrada dos triglicerídeos. No entanto, existem alguns trabalhos com a finalidade de sintetizar outros produtos, mas com aplicação de processos similares^{1,2}.

2 - Material e Métodos

Na reação foram utilizados como reagentes óleo de palma (*Elaeis guineensis*), glicerina (99,99%, P.A. ACS), hidrogênio (99,99%, P.A. ACS) e água destilada. As reações foram realizadas num reator PARR de 300 mL de volume, com copo de aço inoxidável, com pressão máxima de 200 bar, com controle de temperatura e pressão.

No decorrer da reação, primeiro uma certa quantidade do catalisador, estimada para uma determinada reação, foi reduzida “in situ” no reator a uma pressão de 10 bar de hidrogênio. A redução do catalisador durou 2 h, com temperatura de 280°C e 400°C para os catalisadores de Pt/Al₂O₃ e PtMo/Al₂O₃, respectivamente.

Para retirar o ar do reator antes da redução dos catalisadores, foi utilizado o vácuo para evitar a oxidação destes. Após a redução do catalisador, o reator foi alimentado com cerca de 25% da massa do óleo de palma e 75% de água destilada. Em todas as reações, a quantidade mássica do catalisador foi de 4% em relação a massa do óleo. Cada reação teve duração de 4h e uma velocidade de agitação de 700 rpm.

Foi realizado um planejamento fatorial completo com dois níveis e três fatores (temperatura, teor de glicerina e o tipo de catalisador), ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento experimental para as reações de hidrólise e hidrogenação integrada de óleo de palma

Stad	Factor 1 T (°C)	Factor 2 TG (%)	Factor 3 TC (%)
1	250	10	Level 1 of C
2	280	10	Level 1 of C
3	250	30	Level 1 of C
4	280	30	Level 1 of C
5	250	10	Level 2 of C
6	280	10	Level 2 of C
7	250	30	Level 2 of C
8	280	30	Level 2 of C

Onde: T = Temperatura (°C); TG = Teor de Glicerina; TC = Tipo de Catalisador; Level 1 of C = catalisador de Pt/Al₂O₃ e Level 2 of C = catalisador de PtMo/Al₂O₃

3 - Resultados e Discussão

Tabela 2: resultados de Hidrólise e hidrogenação integrado do óleo de palma

Reações com óleo de palma e glicerina	Con (%)	Seletividade (%)		
		Éster	Alcoóis Graxos	Hidroc.
Pt/Al(10% de glic.;250°C)	80,1	62,0	25,6	12,4
Pt/Al(30% de glic.;280°C)	81,5	54,8	23,4	18,8
Pt/Al(30% de glic.;250°C)	61,8	63,7	24,2	12,1
Pt/Al (10% de glic.;280°C)	72,5	44,6	20,4	35,0
PtMo/Al(30% de glic.;280°C)	75,0	61,3	30,1	8,6
PtMo/Al(10% de glic.;250°C)	43,9	48,0	22,5	29,4
PtMo/Al(30% de glic.;250°C)	75,5	65,2	15,2	19,6
PtMo/Al(10% de glic.;280°C)	28,0	48,9	46,8	4,3

Glic. = glicerina; Con. = conversão e Hidroc. = hidrocarbonetos

Os resultados ilustrados na Tabela 2 mostram que o catalisador bimetalico de PtMo a 280°C e 10% de teor de glicerina apresentou boa seletividade dos alcoóis graxos, que foi a máxima do processo com 46,9%, apesar da baixa conversão (28%), quando comparado com outras reações. Esses resultados demonstram o poder que o segundo metal (molibdênio) teve para a promoção da platina. Os resultados do catalisador PtMo/Al₂O₃ apresentaram baixa conversão em comparação com os resultados do catalisador de platina, mas esses apresentaram maior seletividade em alcoóis graxos.

Um aspecto a ressaltar é o fato de que os dois catalisadores apresentaram a melhor seletividade em alcoóis graxos, com baixo teor de glicerina da alimentação (10%), isto é, para o catalisador monometalico foi a seletividade foi de 25,6% e para o bimetalico foi de 46,8%.

Portanto, os fatores que mais tiveram influência no processo foram a temperatura e o tipo de catalisador. No entanto, os resultados mostraram que o teor de glicerina não teve grande influência na reação, tanto na conversão quanto na seletividade, isto é, independente da quantidade da glicerina aplicada, os resultados da conversão são mais próximos.

Quanto aos tipos de catalisadores, a diferença da sua influência catalítica é visível. Todas as reações que ocorreram na presença do catalisador de Pt/Al₂O₃, apresentaram maior seletividade em ésteres dos ácidos graxos em relação as reações catalisadas pelo catalisador PtMo/Al₂O₃. Provavelmente essa situação pode ter ocorrido através das reações entre os alcoóis produzidos e os ácidos graxos resultantes da hidrólise.

Durante a hidrogenação dos ácidos graxos para obtenção dos alcoóis ou hidrocarbonetos, é possível que ocorram as reações entre alguns alcoóis graxos sintetizados no sistema reacional, produzindo um éster com estrutura variada dependendo do álcool da reação. Neste processo, além dos alcoóis graxos produzidos, podem existir alcoóis leves resultantes da glicerina que podem sofrer hidrogenólise³.

Não foram encontradas informações na literatura que fizessem abordagem sobre o processo de hidrólise e hidrogenação integrada do óleo produzindo alcoóis graxos. A maioria das pesquisas fazem a hidrogenação dos ácidos graxos num processo separado com o processo de hidrólise de triglicerídeos. No entanto, a literatura apresenta pesquisas que fazem a hidrogenação do éster metálico, utilizando o hidrogênio gerado no meio reacional através da reforma do glicerol, que foi gerado previamente na reação pela hidrólise do óleo vegetal, sendo obtida a molécula de 12-hidroxi esterarato de lítio¹. O processo de hidrólise e hidrogenação simultânea do óleo de soja e sebo bovino consistiu na obtenção dos ácidos graxos através de hidrogenação gerada "in situ" a partir do glicerol².

Mecanismos reacionais de hidrólise e hidrogenação integrada do óleo de palma

No processo de hidrogenação integrada, ocorrem várias reações em paralelo, como por exemplo, a reação de hidrólise dos triglicerídeos, a reação de reforma em fase aquosa da glicerina e reação de hidrogenação.

Na reação de hidrólise dos triglicerídeos, há produção de ácidos graxos e glicerina. A glicerina alimentada inicialmente na reação e a produzida na hidrólise de triglicerídeos promovem a reação de reforma em fase aquosa, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono. O hidrogênio produzido na reação de reforma de glicerina, reagiu com ácidos graxos produzidos no processo hidrólise de triglicerídeos, produzindo alcoóis graxos e hidrocarbonetos (Green diesel e gasolina verde).

Esquemáticamente, o processo de hidrólise e hidrogenação integrada engloba os três processos como mostram as Figuras 1, 2 e 3.

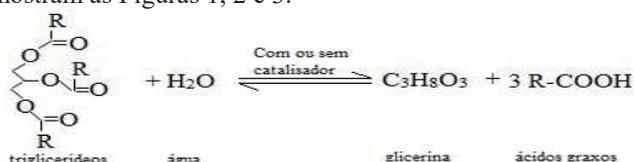


Figura 1: Hidrólise de Triglicerídeos

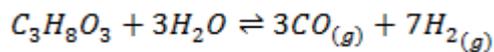


Figura 2: Reação geral de reforma a fase aquosa

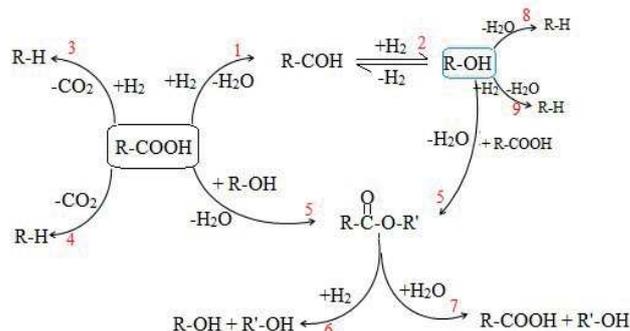


Figura 1: Mecanismos de Hidrogenação dos ácidos graxos

Nas reações de hidrogenação dos ácidos graxos ou de ésteres graxos para obtenção de alcoóis graxos, é possível obter traços de alguns produtos indesejados como hidrocarbonetos, ácidos graxos e alcoóis de cera como foi demonstrado na Tabela 2. ³Essa situação tem sido frequente e demonstrada em alguns estudos, tanto partindo da hidrogenação de ácidos graxos, quanto dos ácidos graxos que além dos alcoóis graxos que são produtos de interesse, ocorre a produção de hidrocarbonetos, ácidos, aldeídos (intermediários) e ésteres.

4 – Conclusões

Concluiu-se que o processo de hidrólise e hidrogenação integrada do óleo de palma, permitiu excelentes resultados na conversão do óleo de palma, sem utilização de hidrogênio comercial no processo. Apesar de alta conversão, o processo não apresentou altas seletividades em alcoóis graxos, nem para hidrocarbonetos, mas sim em éster de palma.

Os fatores, teor de glicerina e o tipo de catalisador apresentaram maior influência no processo.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

6 - Bibliografia

- Costa, C. C. P.; Hidrogenação de Éster a Partir do Processo de Hidrólise e Hidrogenação Simultânea.. - Universidade Federal do Rio de Janeiro (2014).
- Diaz, G. C.; Hidrólise e Hidrogenação simultânea (Óleo de Soja e Sebo Bovino) - Efeito do Metal Suportado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2012).
- Rozmysłowicz, Bartosz, et al. *Journal of Catalysis* 328 (2015): 197-207.