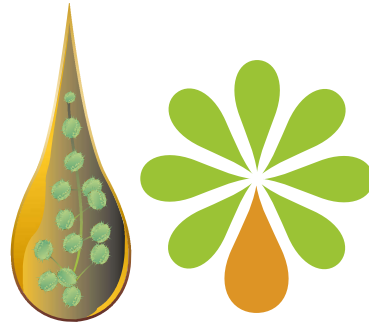


ISBN 978-85-65615-02-0

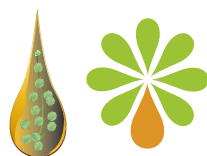


6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

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



VOLUME 2
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 Matiulli
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.



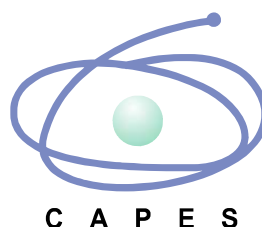
REALIZAÇÃO

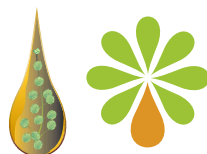
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

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



APOIO





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

TRABALHOS CIENTÍFICOS APROVADOS

Produção de propilenoglicol a partir do glicerol utilizando catalisadores de Cu e Ni sem a adição de hidrogênio externo

Isabelle Cândido de Freitas (EQ/UFRJ, isacf.ufrj@gmail.com), Robinson Luciano Manfro (EQ/UFRJ, robinson@eq.ufrj.br), Mariana de Mattos Vieira Mello Souza (EQ/UFRJ, mmattos@eq.ufrj.br),

Palavras Chave: glicerol, hidrogenólise, 1,2- propanodiol, cobre, níquel

1 - Introdução

O glicerol pode ser produzido a partir de óleos e gorduras com as reações de saponificação, hidrólise ou a transesterificação. Durante os últimos anos a produção de biodiesel, por transesterificação de óleos e gorduras, tem aumentando em todo mundo, conseqüentemente obtendo-se um excesso de glicerol no mercado ¹.

A reação de hidrogenólise envolve a quebra de ligação carbono-oxigênio com a adição de hidrogênio. Como o glicerol é uma substância com uma elevada razão oxigênio/ carbono, a hidrogenólise é uma rota bastante atrativa para a conversão do glicerol ². Os produtos obtidos dessa reação podem ser: 1,2-propanodiol (propilenoglicol), 1,3- propanodiol, 1-propanol, 2-propanol, etanol e etilenoglicol, como mostra a Figura 1.

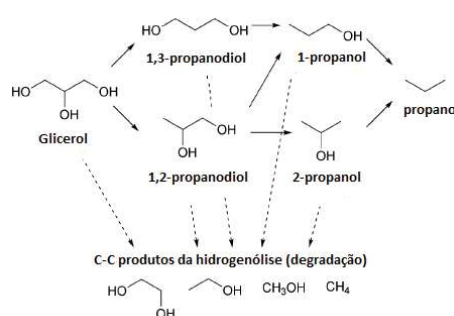


Figura 1. Caminhos da hidrogenólise do glicerol ².

O propilenoglicol é usado para fabricação de resinas de poliéster, detergentes líquidos, produtos farmacêuticos, cosméticos, aromas e fragrâncias, cuidados pessoais, tintas, alimentos para animais, anticongelante, etc. É produzido basicamente por rota petroquímica, a partir da hidratação de óxido de propileno³. A utilização de matérias-primas como o glicerol tem uma grande importância, pois são renováveis e têm uma melhor aceitação por parte do consumidor.

2 - Material e Métodos

Os catalisadores utilizados para as reações de hidrogenólise foram: Cu/Al₂O₃, CuNi/Al₂O₃, Cu/ZSM-5 e CuNi/ZSM-5. Todos os catalisadores apresentaram uma composição igual a 20% (m/m) de cada metal.

As reações de hidrogenólise em fase líquida do glicerol foram realizadas em um reator contínuo de leito fixo com velocidade espacial de 2 h⁻¹ (massa de catalisador igual a 1,25 g e vazão igual a 0,041 mL.min⁻¹), temperatura de 250 °C, pressão utilizada para manter o sistema em fase líquida de 40 bar e concentração de glicerol de 10% em volume. Os catalisadores foram reduzidos in situ a 550 °C.

Os vapores gasosos produzidos nas reações passavam por um condensador, no qual circulava água a 10 °C, e com isso ocorria a separação das fases gasosa e líquida da reação. A fase líquida foi analisada em HPLC (Shimadzu) com coluna Aminex HPX-87H, acoplado a detectores de índice de refração (RID) e ultravioleta (UV). As condições operacionais utilizadas para as análises são especificadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais utilizadas no HPLC para as análises dos compostos provenientes da hidrogenólise.

Variável	Valor
Fase móvel	0,01M H ₂ SO ₄
Vazão da fase móvel	0,6 mL.min ⁻¹
Temperatura da coluna	30°C
Tempo de análise	30 minutos

A conversão global de glicerol é descrita pela Eq. 1:

$$\text{Conv. \%} = \frac{(\text{N}^\circ \text{ de mols de glicerol alimentado}) - (\text{N}^\circ \text{ de mols de glicerol no fim da reação})}{\text{N}^\circ \text{ de mols de glicerol alimentado}} \times 100 \quad (\text{Eq1})$$

A conversão a líquidos é descrita pela Eq. 2:

$$\text{Conv. Liq. \%} = \frac{\text{Som. do n}^\circ \text{ de mols carbonos dos produtos formados}}{\text{N}^\circ \text{ de mols carbonos de glicerol alimentado}} \times 100 \quad (\text{Eq2})$$

A seletividade aos produtos é descrita pela Eq. 3:

$$\text{Selet. \%} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de mols carbonos do produto formado}}{\text{Som. do n}^\circ \text{ de mols carbonos dos produtos formados}} \times 100 \quad (\text{Eq3})$$

O rendimento aos produtos é descrito pela Eq. 4:

$$\text{Rend. \%} = \frac{\text{Conversão a líquido (\%)} \times \text{seletividade (\%)}}{100} \quad (\text{Eq4})$$

3 - Resultados e Discussão

As Figuras 2 e 3 apresentam a conversão global dos catalisadores estudados e a conversão a líquidos, respectivamente. O catalisador que apresentou uma maior conversão global foi o catalisador CuNi/ZSM-5 (~85%),

seguido pelo catalisador CuNi/Al₂O₃ (~80%). Já para a conversão a líquidos, esta ordem continua, com o catalisador CuNi/ZSM-5 com uma maior conversão a líquidos, em torno de 50%, e o catalisador CuNi/Al₂O₃ em torno de 40%.

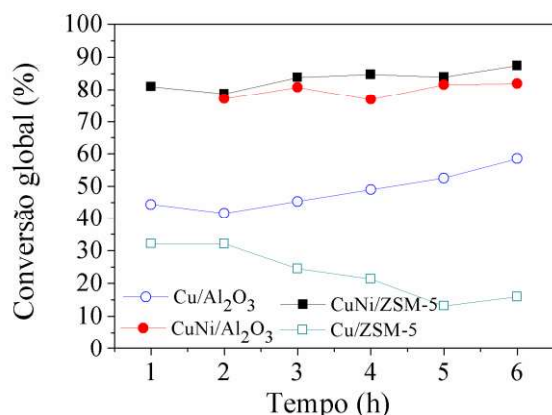


Figura 2. Conversão global de glicerol a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h⁻¹, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min⁻¹.

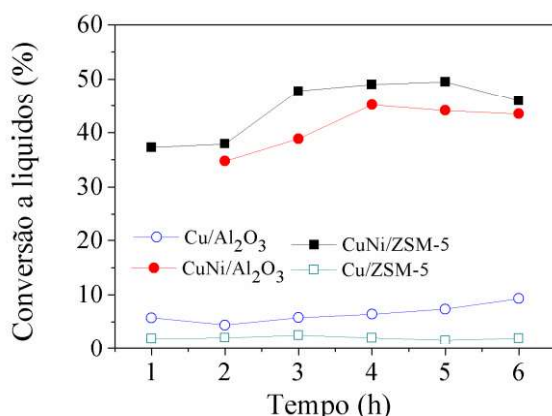


Figura 3. Conversão a líquidos de glicerol a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h⁻¹, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min⁻¹.

As Figuras 4 e 5 mostram os rendimentos aos produtos acetol e propilenoglicol, respectivamente. Apenas o catalisador bimetálico com ZSM-5 apresentou como produto o acetaldeído com rendimento em torno de 2%. Ambos os catalisadores bimetálicos apresentaram a formação de etanol com valores em torno de 4% para o catalisador com ZSM-5 e 6% para o catalisador com Al₂O₃.

Os catalisadores 20Cu20Ni/ZSM-5 e 20Cu20Ni/Al₂O₃ apresentaram um rendimento bem similar a propilenoglicol, com valores em torno de 30% para o primeiro e 25% para o segundo. Já para os catalisadores monometálicos de cobre, não houve um rendimento de propilenoglicol expressivo, sendo que o catalisador monometálico com ZSM-5 não apresentou formação alguma do produto de interesse. Isso corrobora o fato de que sem hidrogênio no meio, há apenas a desidratação do glicerol a acetol e este é o produto principal para ambos os catalisadores monometálicos, como foi mostrado por MANE e RODE ⁴.

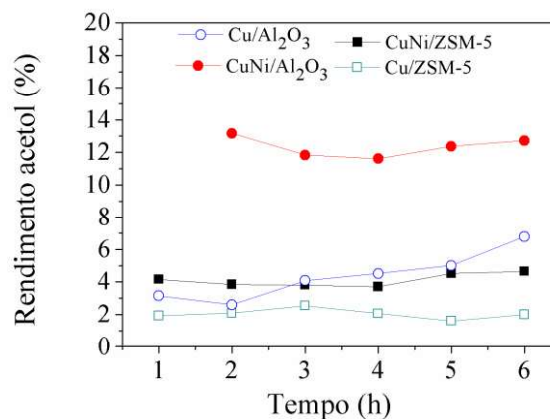


Figura 4. Rendimento de acetol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h⁻¹, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min⁻¹.

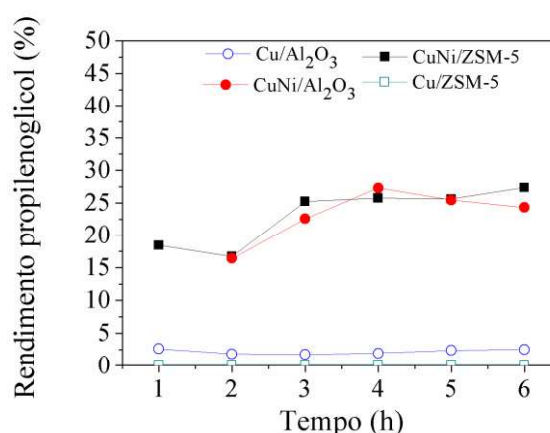


Figura 5. Rendimento de propilenoglicol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h⁻¹, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min⁻¹.

4 – Conclusões

Os testes catalíticos mostraram que os catalisadores bimetálicos apresentam uma melhor conversão global e um melhor rendimento de propilenoglicol.

5 – Agradecimentos

A ANP, Petrobras e Finep pela ajuda financeira.

6 - Bibliografia

- Behr, A., Eilting J., Irawadi, K., Leschinski, J., Lindner, F.; *Green Chemistry*, **2008**,10,12–30.
- Nakagawa, Y., Tomishige, K.; *Catalysis Science & Technology*, **2011**, 1, 179-190.
- Zhou, C., Beltramini, J. N., Fan, Y., Lu, G. Q.; *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37, 527–549.
- Mane, R. B. e Rode, C. V.; *Green Chemistry*, **2012**;14, 2780-2789.