

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.



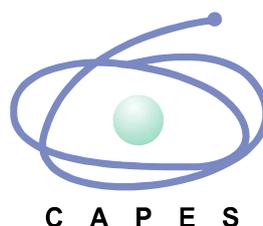
REALIZAÇÃO

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**

Desoxigenação de ácidos graxos provenientes da soja para obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel.

Chaline Detonia (EQ/UFRJ, ch_detoni@yahoo.com.br), Sibebe Berenice Castellã Pergher (UFRN, sibebepergher@gmail.com), Mariana de Mattos Vieira Mello de Souza (EQ/UFRJ, ch_detoni@yahoo.com.br), Donato Alexandre Gomes Aranda (EQ/UFRJ, donato@eq.ufrj.br)

Palavras Chave: Desoxigenação, ácidos graxos, argila K10, paládio, hidrocarbonetos

1 - Introdução

O grande aumento no consumo de energia em décadas recentes e o aumento da conscientização ambiental tem tornado os combustíveis renováveis uma alternativa excepcionalmente interessante. Esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de tecnologias visando à produção de combustíveis renováveis para garantir a segurança energética do planeta e a redução da poluição ambiental. Apesar de bem estabelecido como aditivo ao diesel mineral, o biodiesel apresenta alguns obstáculos, dentre eles pode-se destacar a formação de goma após longo tempo de estocagem, danos a algumas partes do motor e a elevada solubilidade da água no biodiesel. Logo, existe uma necessidade de desenvolvimento de um biocombustível completamente compatível com a tecnologia dos motores atuais a partir de matérias primas renováveis. Em reações de desoxigenação catalítica o principal produto da fase líquida é composta por hidrocarbonetos que apresentam em sua cadeia carbônica um carbono a menos que seu ácido graxo (ou triglicérido) de origem.

Entretanto, apesar de compostos *n*-parafínicos serem ideais para mistura em diesel de petróleo, devido ao seu alto número de cetano e benefícios ambientais, parafinas lineares de cadeia longa apresentam pontos de fusão relativamente elevados, afetando negativamente as propriedades de fluxo do combustível. Uma solução seria a hidroisomerização dos compostos *n*-parafínicos produzidos em uma segunda reação. Neste sentido, um catalisador eficiente não apenas na desoxigenação de matérias primas vegetais, mas que produzisse um biocombustível com boas propriedades de fluxo em uma reação realizada em um único sistema reacional torna-se interessante dos pontos de vista econômico e ambiental. Catalisadores bifuncionais podem ser uma opção interessante, pois esses materiais possuem ambos os sítios ativos, os sítios metálicos capazes de promover a desoxigenação e os sítios ácidos capazes de isomerizar os *n*-alcanos produzidos. Catalisadores baseados em argilas têm sido usados em grande variedade de reações químicas por muitos anos. As argilas se apresentam como uma fonte interessante para o preparo de catalisadores devido principalmente aos baixos custos e elevadas seletividades.

De acordo com o exposto, a argila ácida comercial K10 foi utilizada como suporte para o paládio visando à obtenção de catalisadores ativos e seletivos para as reações de desoxigenação de ácidos graxos para obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel. As reações foram realizadas em sistema livre de solvente e foram avaliadas variáveis como tempo, temperatura e teor de paládio impregnado.

2 - Material e Métodos

A impregnação de paládio na argila ácida comercial montmorillonita K10 se deu por impregnação seca, utilizando acetato de paládio como sal precursor. Após o procedimento de impregnação as amostras foram calcinadas em mufla a 450°C (2,5°C/min.) por 6h. Os catalisadores utilizados nas reações de desoxigenação foram caracterizados por meio de técnicas complementares de caracterização tais como Difração de Raios-X (DRX), Propriedades Texturais por Adsorção de Nitrogênio, Fluorescência de Raios-X (FRX) e Quimissorção de CO.

A matéria-prima utilizada no desenvolvimento deste trabalho foi uma mistura de ácidos graxos de soja obtidos através da hidrólise não catalítica do óleo de soja degomado. Sua composição mássica é apresentada a seguir: 10,3 % de ácido palmítico (C15:0); 3,4% de ácido esteárico (C18:0); 26,3% de ácido oléico (C18:1); 57,0 % ácido linoléico (C18:2) e 3,0 % de ácido linolênico (C18:3). Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa e a identificação dos produtos de interesse foi feita através da injeção de padrões cromatográficos, a quantificação se deu por meio de padronização interna. A determinação dos produtos foi feita por Espectrometria de Massas e pela injeção de padrões. Eicosano (C₂₀H₄₂) foi usado como padrão interno. As reações foram realizadas em um reator Parr®, em sistema de batelada simples, a diferentes temperaturas (290°C, 300°C e 350°C) e pressões de H₂ (10, 20, 30 e 40 bar).

3 - Resultados e Discussão

A análise DRX (gráficos não apresentados) confirma que o catalisador manteve sua integridade estrutural após o processo de impregnação de paládio seguido da calcinação. Não foram observados picos referentes ao paládio. Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades texturais da argila K10, bem como a mesma argila com 1 % de Pd impregnado. São apresentados também o conteúdo de paládio e a dispersão metálica.

Os resultados referentes à análise textural mostram que se trata de um sólido com alta área específica e elevada contribuição de área externa. O diâmetro médio de poros igual a 6 nm caracteriza o sólido, segundo a IUPAC, como sendo mesoporoso. Os dados referentes ao percentual de paládio são coerentes com a carga metálica pretendida e a dispersão metálica alcançada foi baixa.

Tabela 1. Análise textural da argila K10, conteúdo de paládio e dispersão metálica.

	Área BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Tamanho de poro (nm)	% Pd	D%
K10	212	10,0	202	6	-----	-----
1-Pd/K10	228	10,0	218	6	1,0	28,0
5-Pd/K10	224	10,7	213	6	6,7	13,2

Os produtos das reações de desoxigenação foram alcanos lineares e ramificados: pentadecano e heptadecano, 2,6,11 – trimetildodecano, 2,6,10- trimetiltetradecano, 3,3,4-Trimetildecane, 2,10-Dimetilundecane, 3,8-Dimetildecane. Além dos hidrocarbonetos, subprodutos oxigenados também foram identificados: C17–COO–C18, Metiloctadecanoato, Etil-Hexadecanoate, Etil Palmitate. Na Tabela 2 são apresentados os resultados referentes às reações de desoxigenação de ácidos graxos com 10 % de catalisador em relação ao substrato e 6h de reação.

Foram avaliadas variáveis como pressão de H₂, temperatura e matéria prima. A 10 bar de H₂ utilizando-se como substrato o ácido graxo de soja sem prévia hidrogenação (Entrada 1) observa-se elevada seletividade aos hidrocarbonetos lineares, e conversão de aproximadamente 50%. Quando o ácido graxo é previamente hidrogenado, no mesmo sistema reacional, observa-se um pequeno incremento na conversão e na seletividade aos hidrocarbonetos ramificados devido provavelmente a maior oferta de H₂ no meio. Visando avaliar a influência da pressão de H₂ no meio reacional foram realizadas reações a pressões mais altas, sendo possível observar que a conversão aumenta com o aumento da pressão de hidrogênio até uma pressão de 30 bar (Entradas 1, 3, 4 e 8). Em termos de seletividade pressões de 20 bar favorecem a formação de hidrocarbonetos lineares, enquanto que a 30 bar de pressão observa-se um aumento na seletividade aos hidrocarbonetos ramificados. Quando a pressão de H₂ é elevada a 40 bar observa-se um pequeno decréscimo da conversão total do sistema, porém observa-se um aumento da seletividade ao hidrocarbonetos lineares se comparada à seletividade a esses produtos em 30 bar. Essa queda na conversão em pressões superiores a 30 bar pode estar associada à saturação da superfície do catalisador pelo H₂ impedindo o acesso das moléculas de substrato aos sítios ativos do catalisador.

Foram realizadas reações a diferentes temperaturas (Entradas 4, 5 e 6) e é possível observar que mais baixas temperaturas, 290°C, conduzem a mais altas conversões e elevada seletividade a hidrocarbonetos ramificados, enquanto que nas reações a 300 e 350°C há maior seletividade aos hidrocarbonetos lineares. Altas temperaturas podem conduzir a mais rápida desativação do catalisador e é sabido que os hidrocarbonetos ramificados são mais susceptíveis a reações de craqueamento, o que poderia explicar perdas na conversão total uma vez que a fase gasosa da reação não foi avaliada e também na seletividade ao ramificados. Diferentes teores de paládio também podem influenciar a atividade catalítica em termos de conversão e seletividade. Comparando-se os resultados das reações realizadas com 1-Pd/K10 (Entrada 4) e 5-Pd/K10 (Entrada 7) pode-se observar que há um aumento significativo na conversão e seletividade a hidrocarbonetos

lineares quando do aumento do teor de paládio, devido a menor desativação do catalisador durante a reação.

Tabela 2. Reações realizadas com o catalisador 1-Pd/K10 e 10% catalisador em relação ao substrato, diferentes pressões de H₂ e diferentes temperaturas em 6 horas.

	T (°C)	P H ₂ (bar)	Conversão (% m/m)	S HC (% m/m)		S Ox (% m/m) 3
				n-alcanos	i-alcanos	
1	300	10	46,0	90,6	9,4	0,0
2	300	10 ^a	58,1	61,4	18,2	1,7
3	300	20	61,2	89,9	6,8	2,5
4	300	30	77,8	66,6	28,0	1,4
5	290	30	81,3	38,5	61,3	0,0
6	350	30	66,0	61,2	4,4	17,6
7	300	30 ^b	94,0	79,9	19,8	0,0
8	300	40	65,5	75,7	19,0	0,0

^a ácido graxo previamente hidrogenado a 120°C/2h -30 bar H₂; ^b 5-Pd/K10;

4 – Conclusões

Os resultados obtidos através das reações de desoxigenação de ácidos graxos sob atmosfera de H₂, em sistema livre de solvente e utilizando o sistema catalítico Pd/K10 são excelentes, uma vez que foram atingidas conversões de 94 % com seletividade a hidrocarbonetos de 99,7 % com o catalisador 5-Pd/K10. Dentre os hidrocarbonetos obtidos estão n-alcanos e i-alcanos. Do ponto de vista de uma refinaria de petróleo esses produtos poderiam ser vistos como uma mistura de diesel “Premium” uma vez que não possuem compostos sulfurados e/ou aromáticos em sua composição, podendo ser usados em correntes de diesel de petróleo para adequação a normas cada vez mais rígidas de controle ambiental.

Os compostos ramificados produzidos, por sua vez, ajudariam no melhoramento das propriedades de fluxo do combustível uma vez que possuem pontos de fusão mais baixos, reduzindo a necessidade do uso de aditivos em regiões mais frias. Por fim, a produção de hidrocarbonetos pelo processo apresentado poderá ser considerada uma alternativa barata e ambientalmente amigável, uma vez que pode ser realizada utilizando-se como matéria prima os ácidos graxos provenientes da indústria de beneficiamento de óleos vegetais e também os óleos ácidos provenientes de indústria de alimentos (óleo de fritura). Assim, seria agregado valor a dois produtos vistos hoje como resíduos.

5 – Agradecimentos

À Capes e a Faperj pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

- Ping, E.W. Pierson, J. Wallace, R. Miller, J.T. Fuller, T.F. Jones, C.W. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 39, 85.
- Lestari, S. Mäki-Arvela, P. Simakova, I. Beltramini, J. Lu, G.Q.M. Yu, D. Murzin, *Catal. Lett.* **2009**, 130, 48.