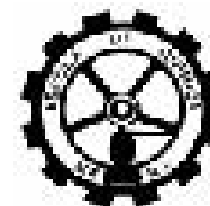


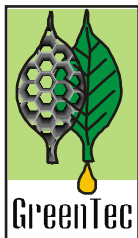
Uma Realidade no Brasil

Prof. Donato Aranda
www.greentec-ufrj.com

Rio de Janeiro

Julho, 2005





Palma

Babaçú

Mamona



Girassol

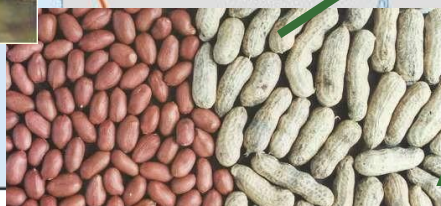
Nabo Forrageiro



Canola



Amendoim



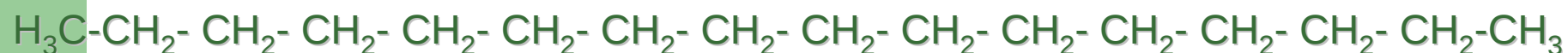
Soja,
Sebo,
Algodão



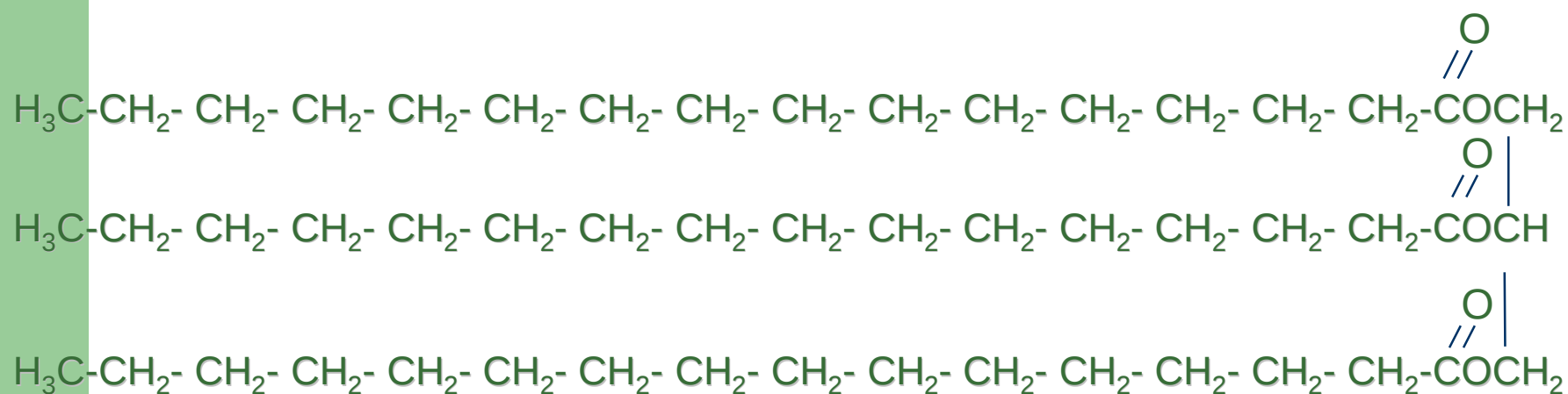


DIESEL X ÓLEOS E GORDURAS

Diesel - Hidrocarbonetos



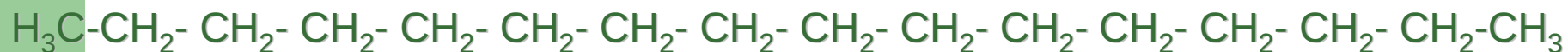
Óleos e Gorduras - Triglicerídeos



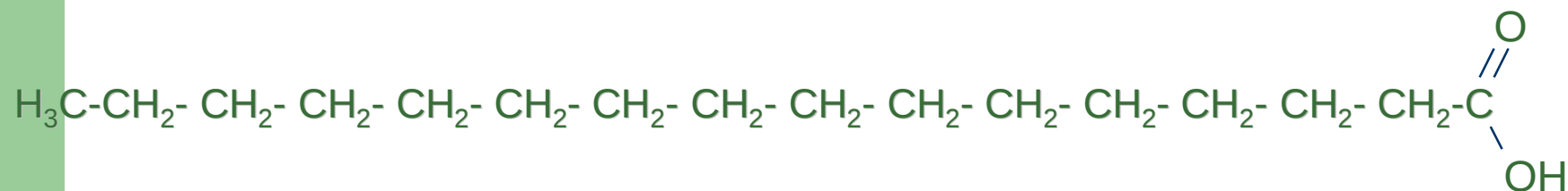


DIESEL X ÁCIDOS GRAXOS

Diesel - Hidrocarbonetos



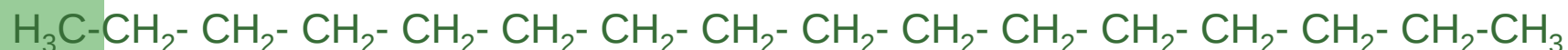
Ácidos Graxos – ácido orgânico





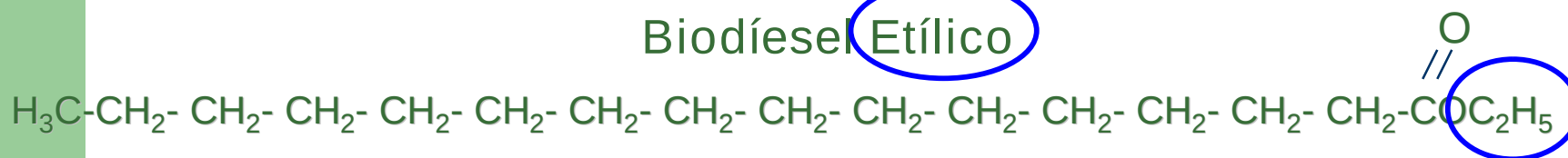
DIESEL X BIODIESEL

Diesel - Hidrocarbonetos

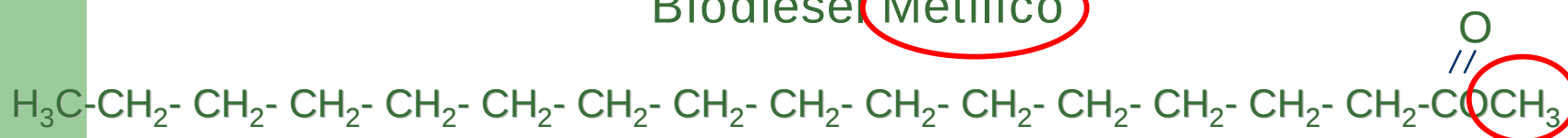


Biodiesel – Éster Etílico ou Metílico

Biodiesel **Etílico**



Biodiesel **Metílico**





BIODIESEL ETÍLICO, IDAHO/USA



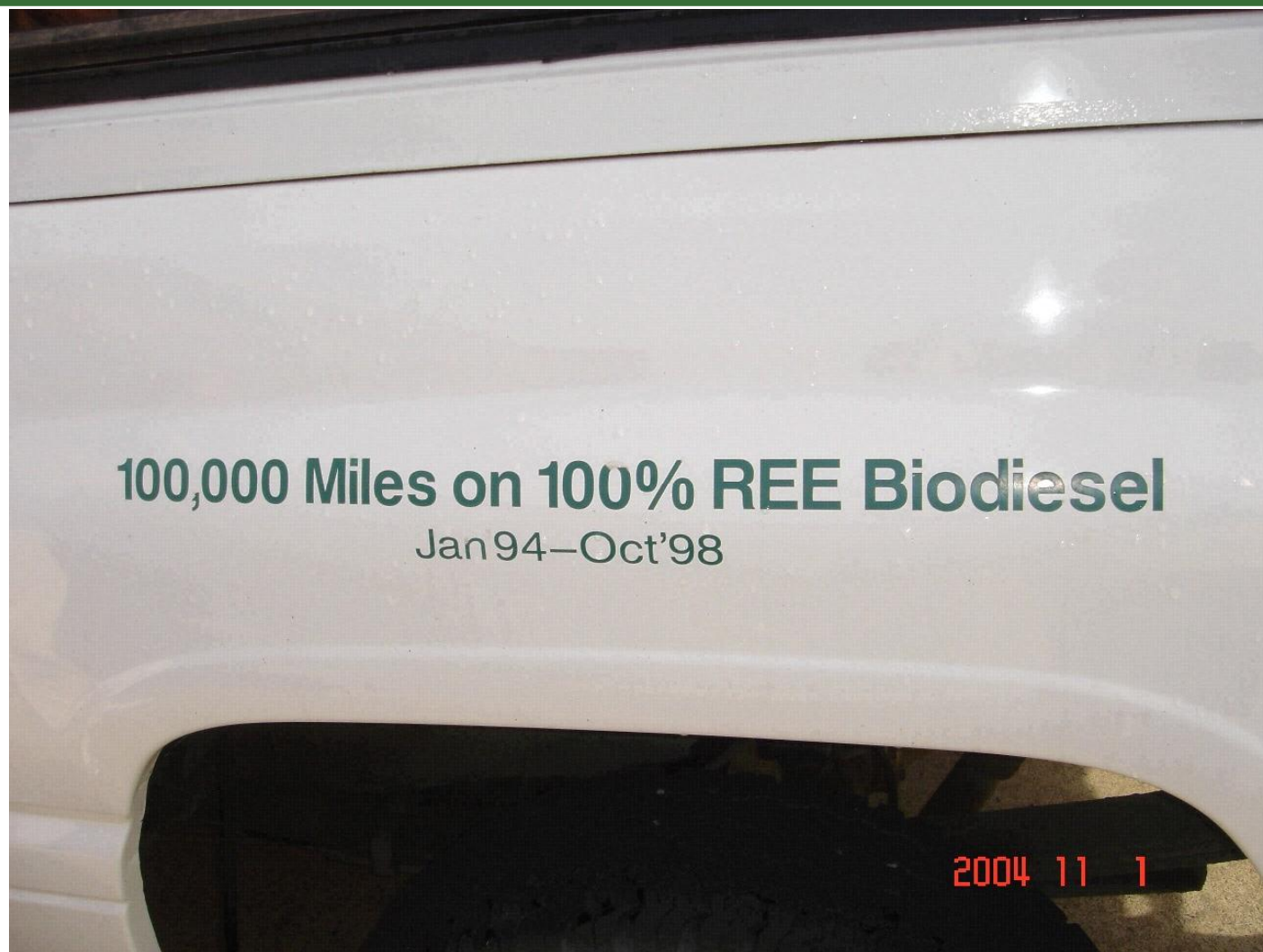


BIODIESEL ETÍLICO – IDAHO, USA





BIODIESEL ETÍLICO – IDAHO, USA



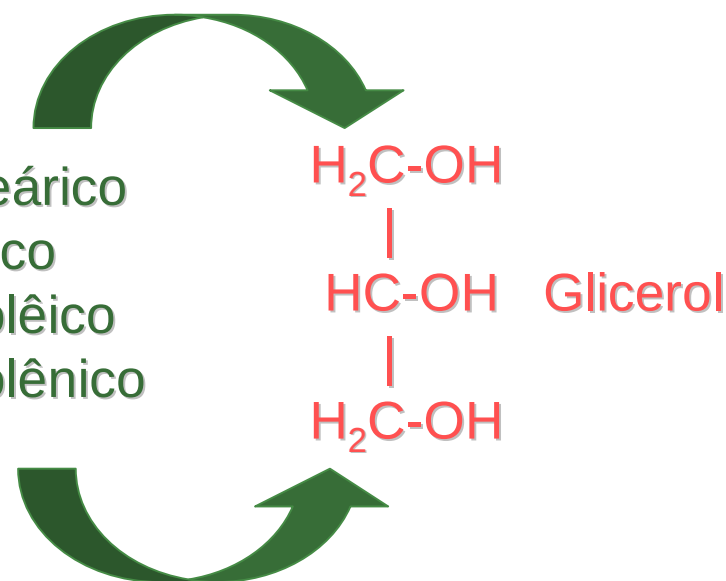


QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS

Molecularmente: Ésteres Formados entre Ácidos Graxos e o Glicerol



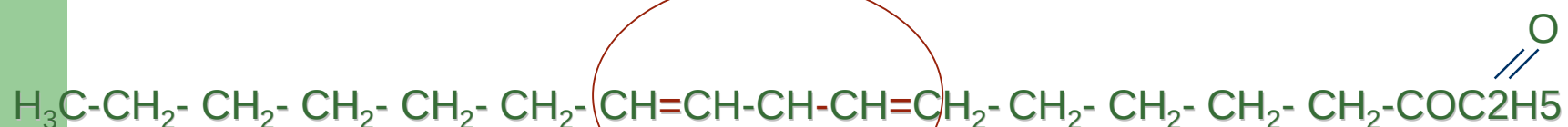
Ácido Palmítico



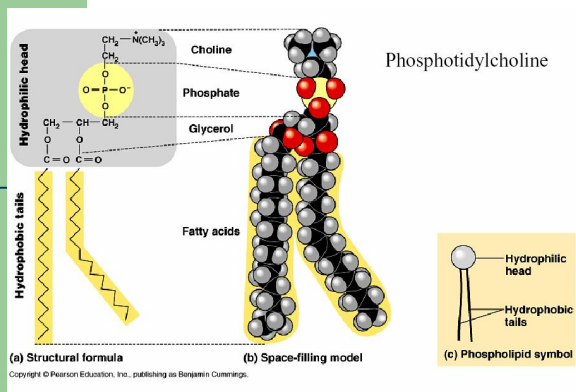


A SOJA

Biodiesel Etílico de soja



Ésteres Linoleicos

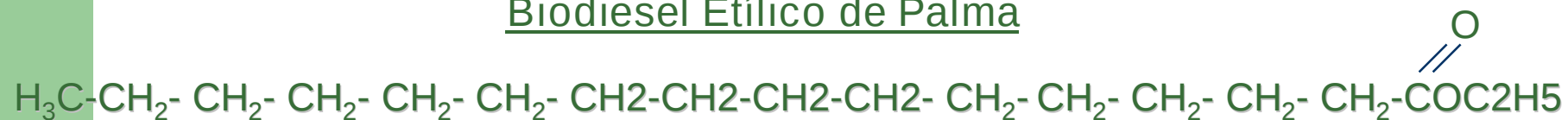


→ Fosfolipídeos, Insaponificáveis

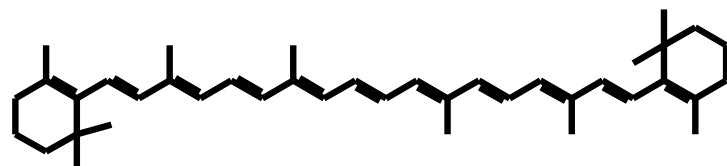
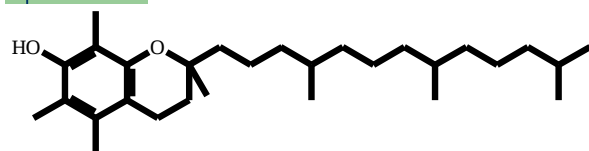


DENDÊ (PALMA)

Biodiesel Etílico de Palma



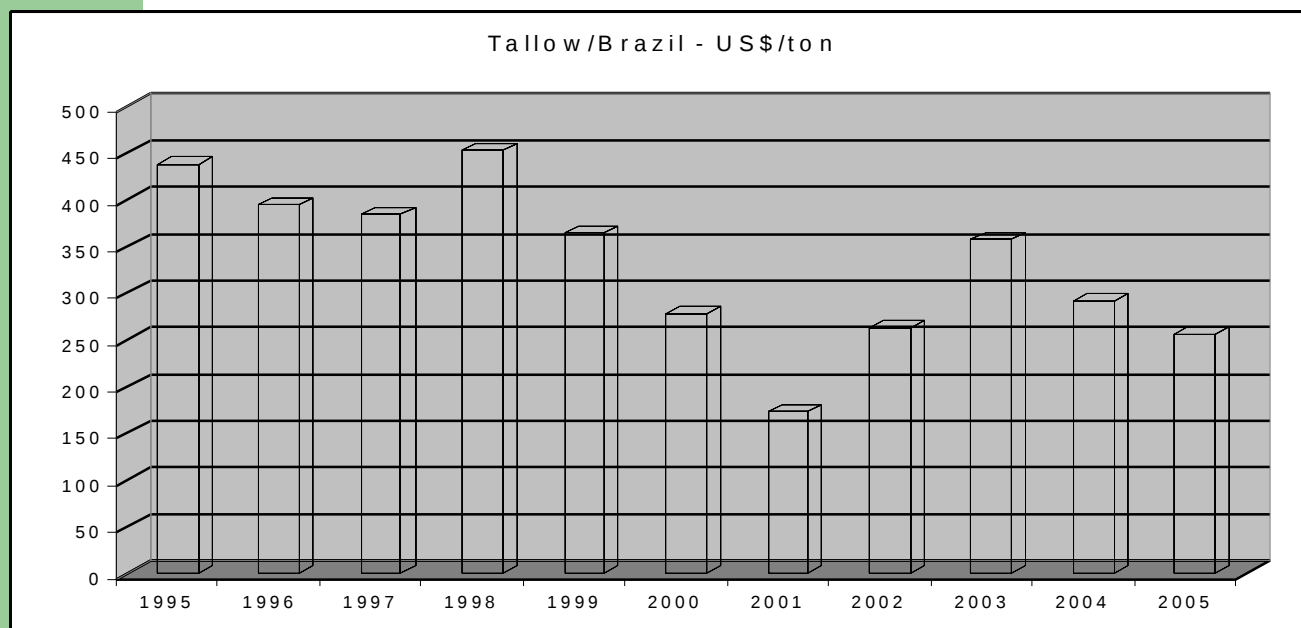
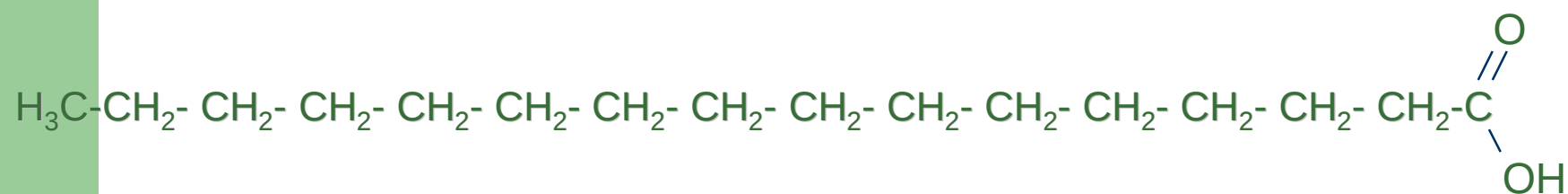
Ésteres Oleicos e Palmíticos



Carotenos e Tocoferóis



O SEBO

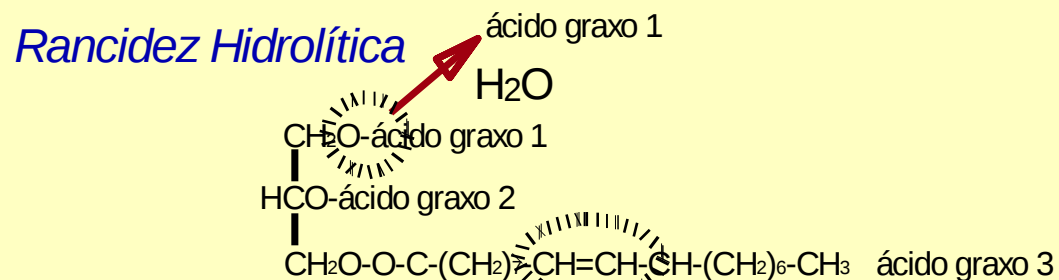


Ácidos Graxos Livres
Ácidos Graxos Saturados





BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA



Rancidez Oxidativa $\searrow$ O_2

hidroperóxidos e
outros produtos

voláteis $\nwarrow$

não voláteis $\swarrow$

monômeros cíclicos e não cíclicos,
dímeros, trímeros e compostos de
alta massa molecular

hidrocarbonetos, aldeídos,
cetonas, furanos, ácidos
carboxílicos, etc.

Projeto Petrobrás-UFRJ-Mc Donalds - 2000



FÁBRICA DE BIODIESEL DE ÓLEOS DE FRITURA, MONTANA/USA





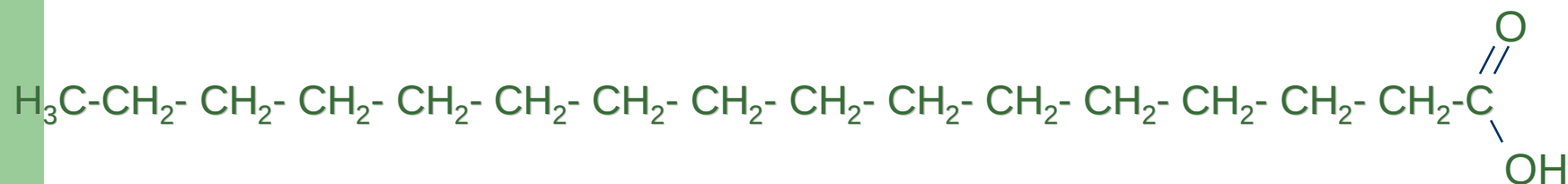
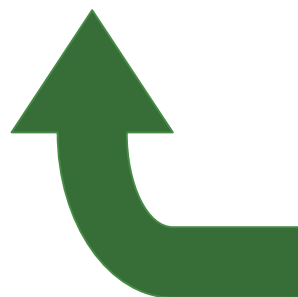
FÁBRICA DE BIODIESEL VISITADA PELO PRES. BUSH, VIRGINIA/USA





BORRAS ÁCIDAS

Ácidos Graxos extraídos dos óleos vegetais brutos no refino





AGROPALMA, BELÉM-PA, ABRIL/2005



Patente: D. A. G. Aranda e O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
D. A. G. Aranda e O. A. C. Antunes, WO2004096962, 2004.



Three Δ Process

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/096962 A1

(51) International Patent Classification⁷: **C11C 3/10**,
C10L 1/18

(21) International Application Number:
PCT/BR2004/000059

(22) International Filing Date: 29 April 2004 (29.04.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
PI 0301103-8 29 April 2003 (29.04.2003) BR

(71) Applicant (for all designated States except US): **ESCOLA DE QUÍMICA/UFRJ** [BR/BR]; Avenida Brigadeiro Trompowski s/n, CT-Bloco E, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ (BR).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **ARANDA, Donato, Alexandre, Gomes** [BR/BR]; Rua Dr. Satamini 292, Apt. 402, Rio de Janeiro, RJ (BR). **ANTUNES, Octávio, Augusto, Ceva** [BR/BR]; Rua Gustavo Sampaio 208, Apt. 203., Leme, Rio de Janeiro, RJ (BR).

(74) Agent: **DE ALMEIDA, Kátia, Fernandes**; Bhering, Almeida & Associados, Rua Beneditinos 16, 11º andar, CEP-20081-050 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

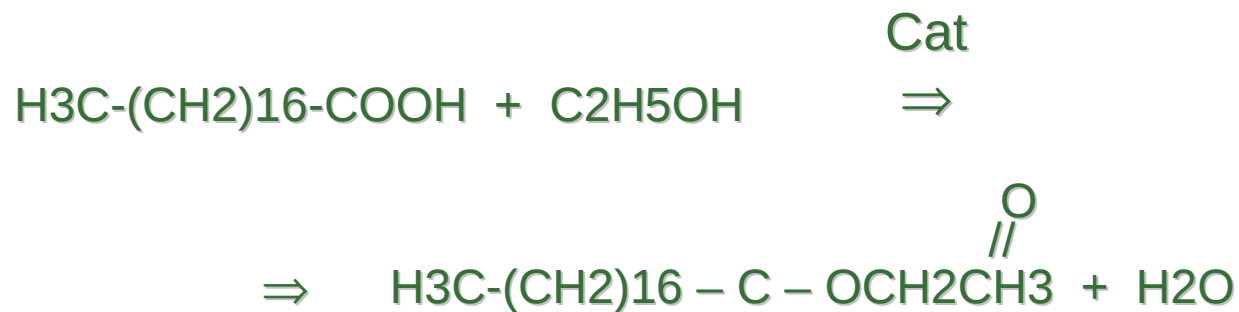
[Continued on next page]

(54) Title: CATALYTIC PROCESS TO THE ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS PRESENT IN THE ACID GROUNDS OF THE PALM USING ACID SOLID CATALYSTS

Patented by Federal University of Rio de Janeiro



REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO (ÁCIDOS GRAXOS)



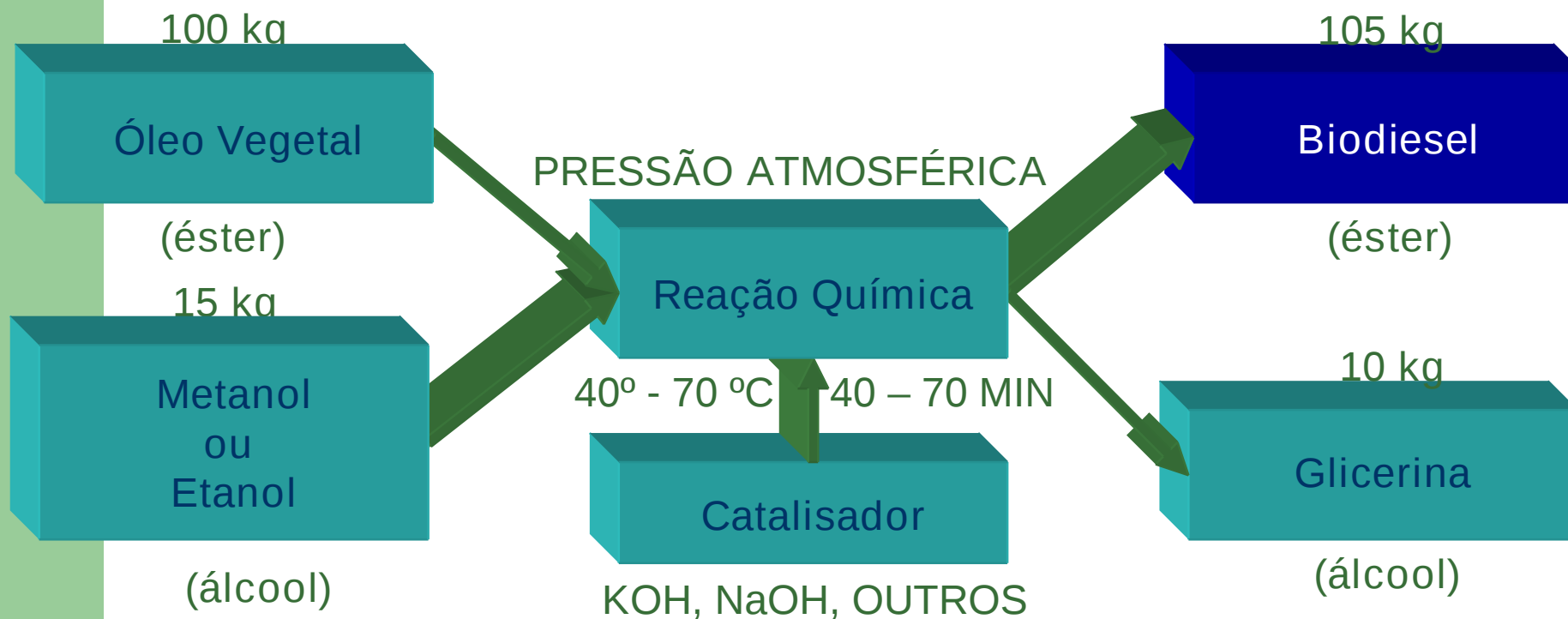
100 kg ácido graxo + 16 kg de etanol →
(ácido) (álcool)

→ 110 kg biodiesel + 6 kg água
(éster) (água)

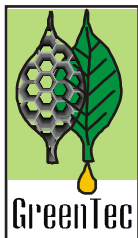
Catalisador = ácidos fortes



PROCESSO BÁSICO - TRANSESTERIFICAÇÃO



Apesar do processo de transesterificação metílica ser dominado e aplicado em grande escala mundialmente, o Brasil, pela sua vocação e condições, está definindo como rota brasileira a rota etílica, inclusive valendo-se da experiência do Proálcool



Vantagens do Biodiesel

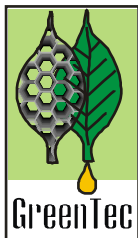
Emissões de Particulados e CO: 50 % menor.

Enxofre: 1.000 vezes menor.

Carbono Não-Fóssil: 80% menos poluente.

Segurança no manuseio: menos volátil e menos tóxico que o sal de cozinha.

Maior Lubricidade do Motor.



Vantagens do Biodiesel

Dispensa qualquer tipo de conversão do motor.

Índice de Cetana (qualidade da queima: 25 a 50 % maior).

Consumo de Combustível: similar.

Biodegradabilidade: Equivalente ao açúcar.



Aspectos Reacionais

Os ácidos graxos são muito mais saponificáveis que os triglicerídeos.

Maioria dos processos estabelece acidez máxima de 0,1 %.

Necessidade de um pré-refino dos óleos brutos.

Ou pré-esterificação dos ácidos-graxos.

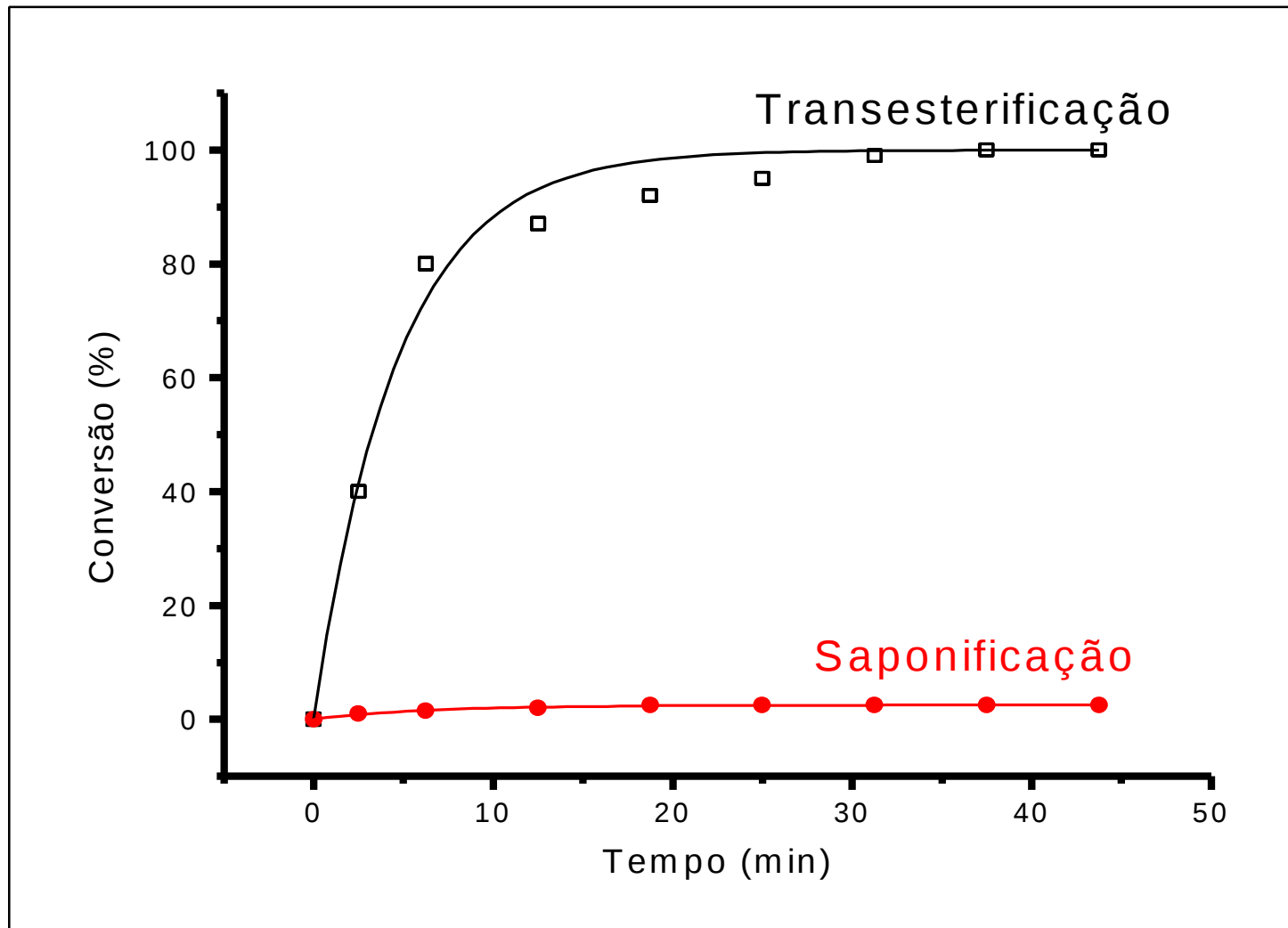
Esterificação:



Cat = Ácido

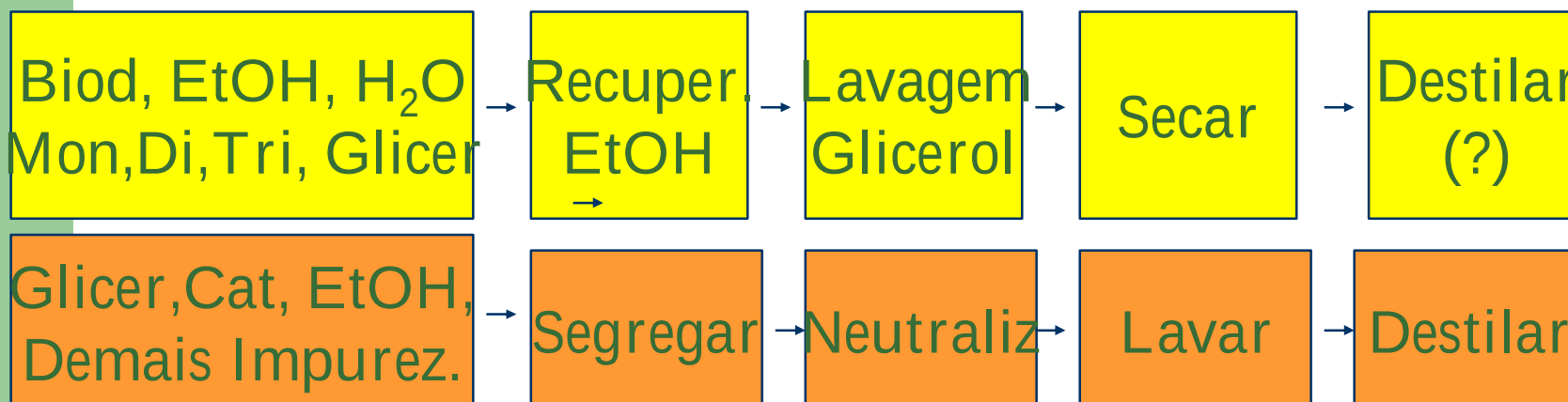
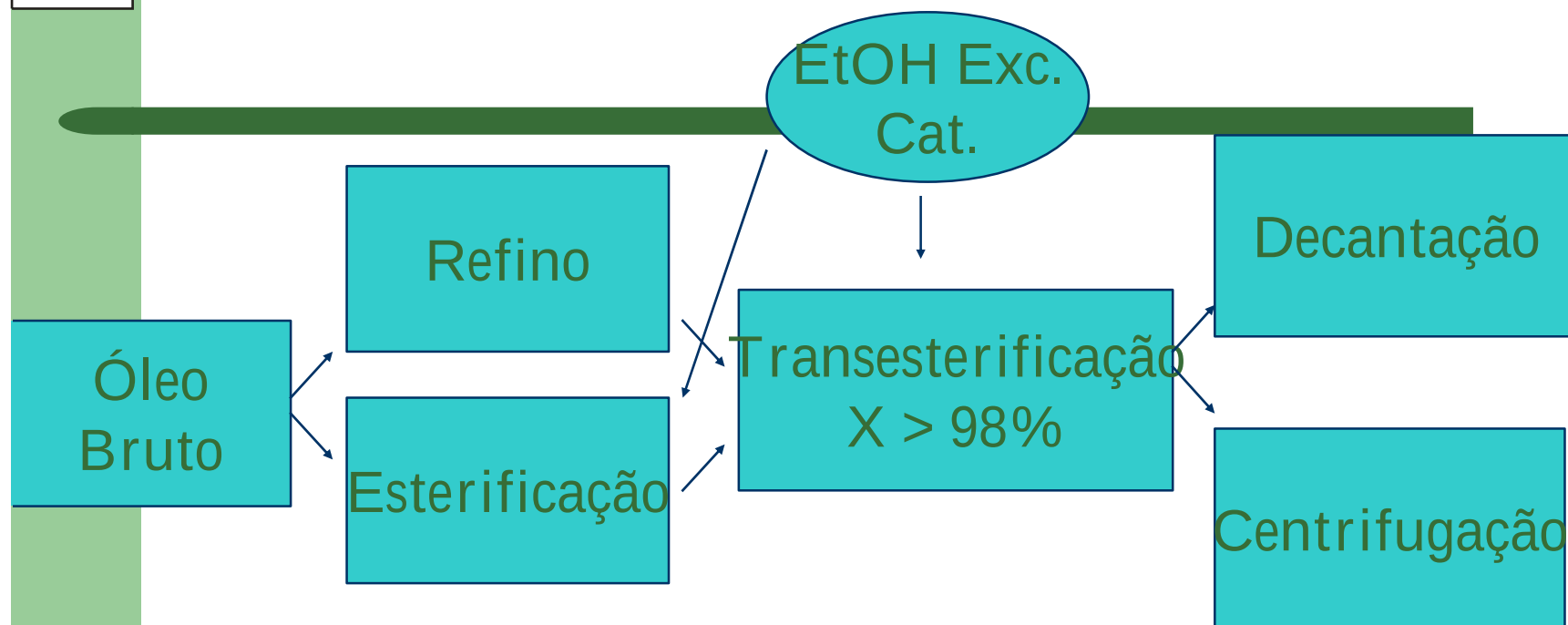


TRANSESTERIFICAÇÃO VS. SAPONIFICAÇÃO, QUESTÃO DE RENDIMENTO





Processo

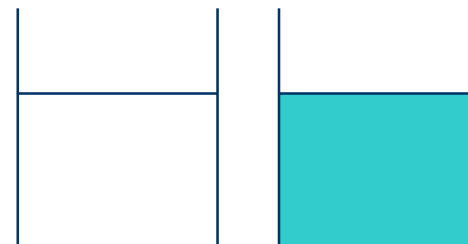
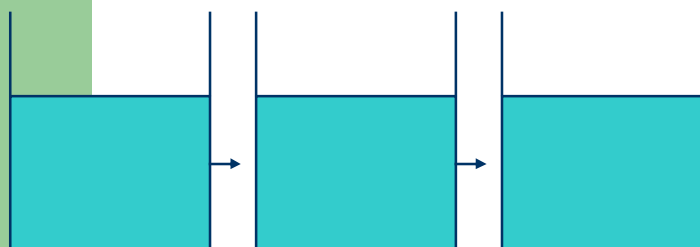




Configurações

- > 40.000 ton/ano à Plantas Contínuas
- < 15.000 ton/ano à Plantas Bateladas

Respectivamente,
Reatores em cascata ou reatores
intermitentes.





PROCESSO BATELADA



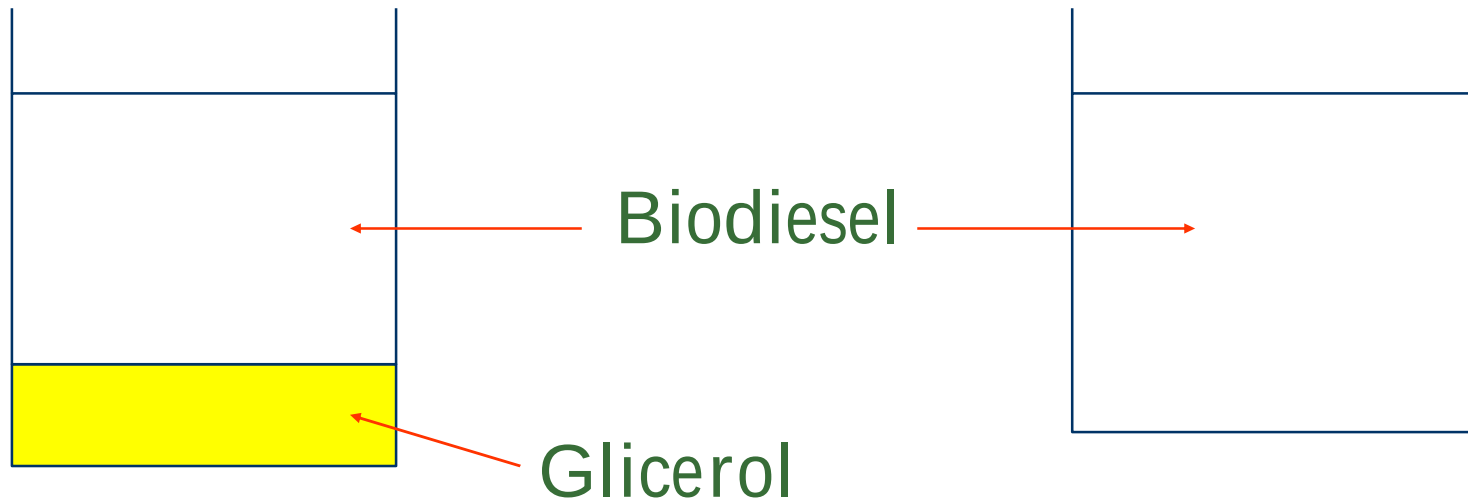


Diferenças na separação de fases

30 minutos após a reação

Metílico

Etílico



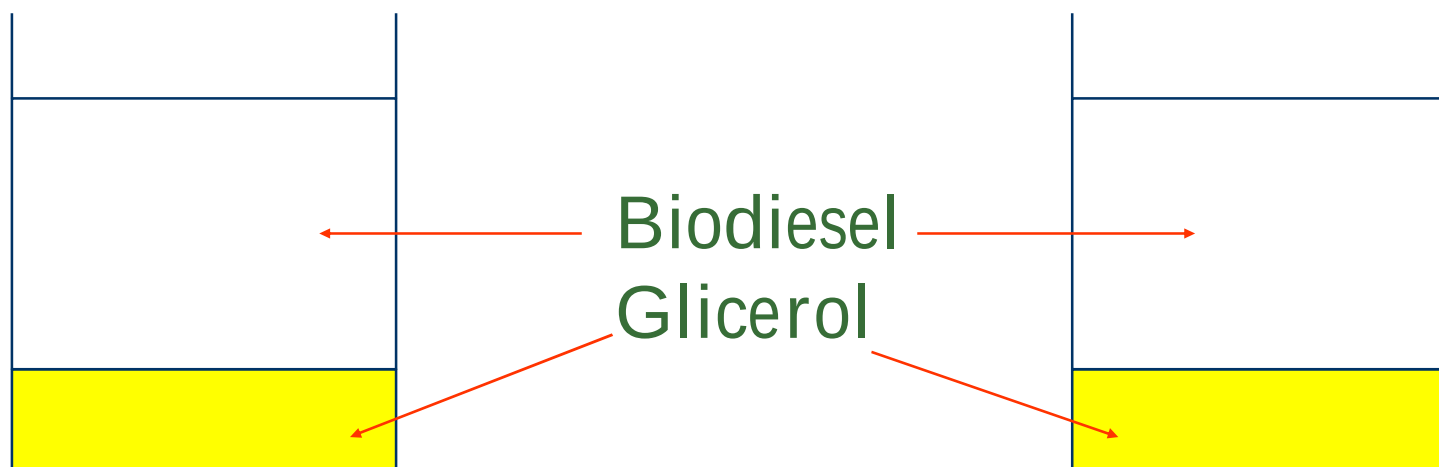


Diferenças na separação de fases

12 horas após a reação

Metílico

Etílico



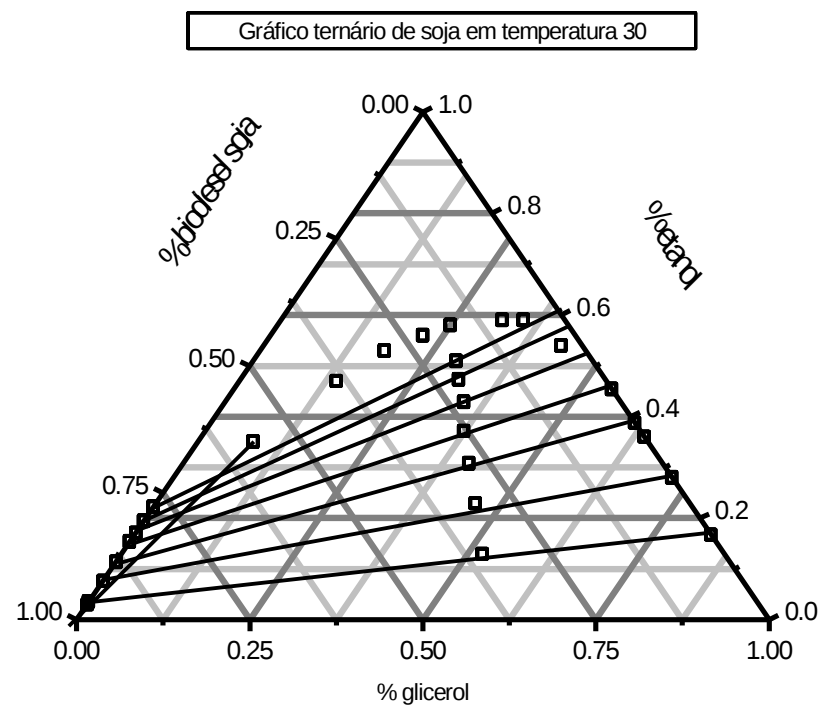
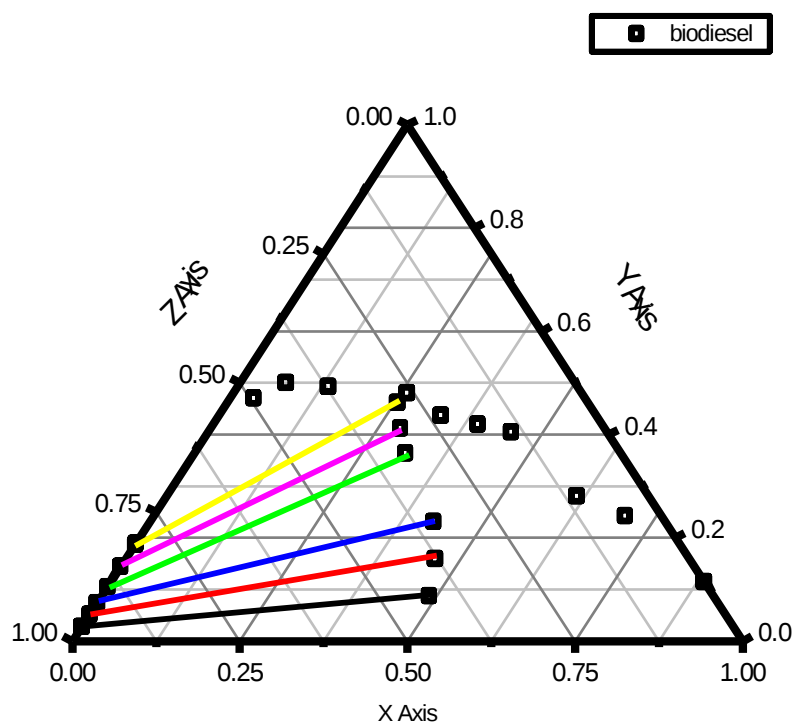


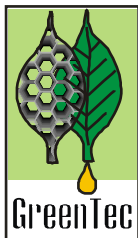
Diagramas Ternários

A 30 °C

Metílico

Etílico





Agropalma



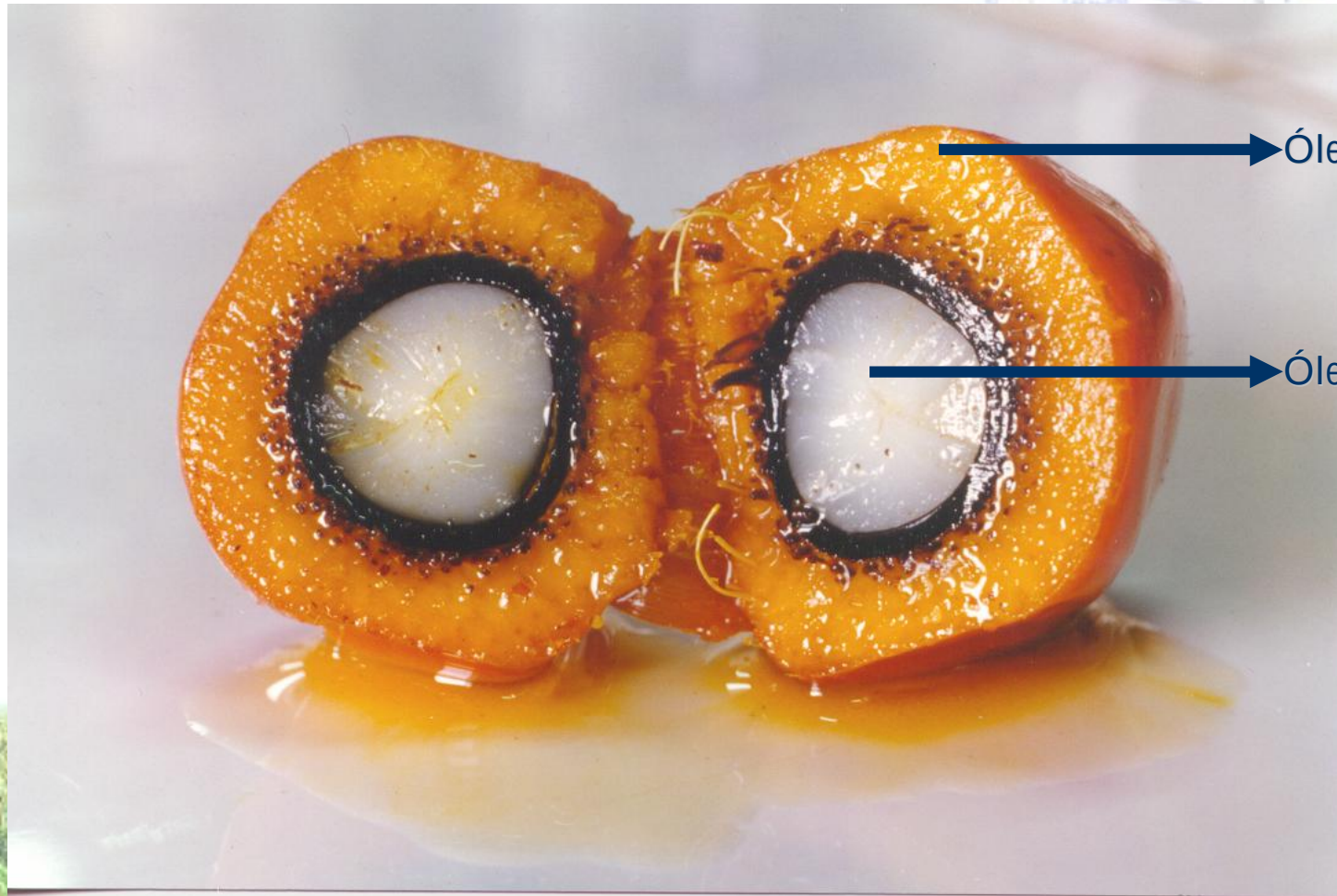
O CACHO

Óleo de
Palma Bruto

Óleo de
Palmiste Bruto

Cacho de Fruto
Fresco

O FRUTO DA PALMA



Óleo de Palma

Óleo de Palmiste



Brazilian Biodiesel Program – December/04





Brazilian Biodiesel Program

2005: B2 starts. Mandatory at 2008 – All the country

2013: B5 mandatory – All the country

LOW FEDERAL TAXES FOR SOCIAL
PROJECTS AND POOR REGIONS





AGROPALMA, BELÉM-PA, ABRIL/2005



Patente: D. A. G. Aranda e O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
D. A. G. Aranda e O. A. C. Antunes, WO2004096962, 2004.



AGROPALMA, BELÉM-PA, ABRIL/2005



Patente: D. A. G. Aranda e O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
D. A. G. Aranda e O. A. C. Antunes, WO2004096962, 2004.



Agropalma, Belém-PA, April/2005

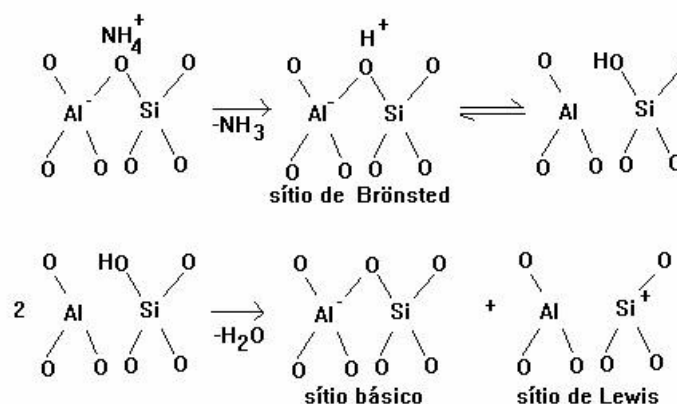
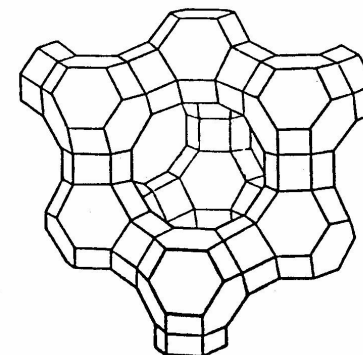
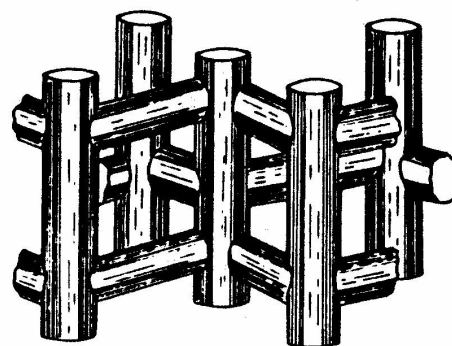


Patent: D. A. G. Aranda and O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
D. A. G. Aranda and O. A. C. Antunes, WO2004096962,

CATALISADOR IDEAL

§ Catalisador Heterogêneo

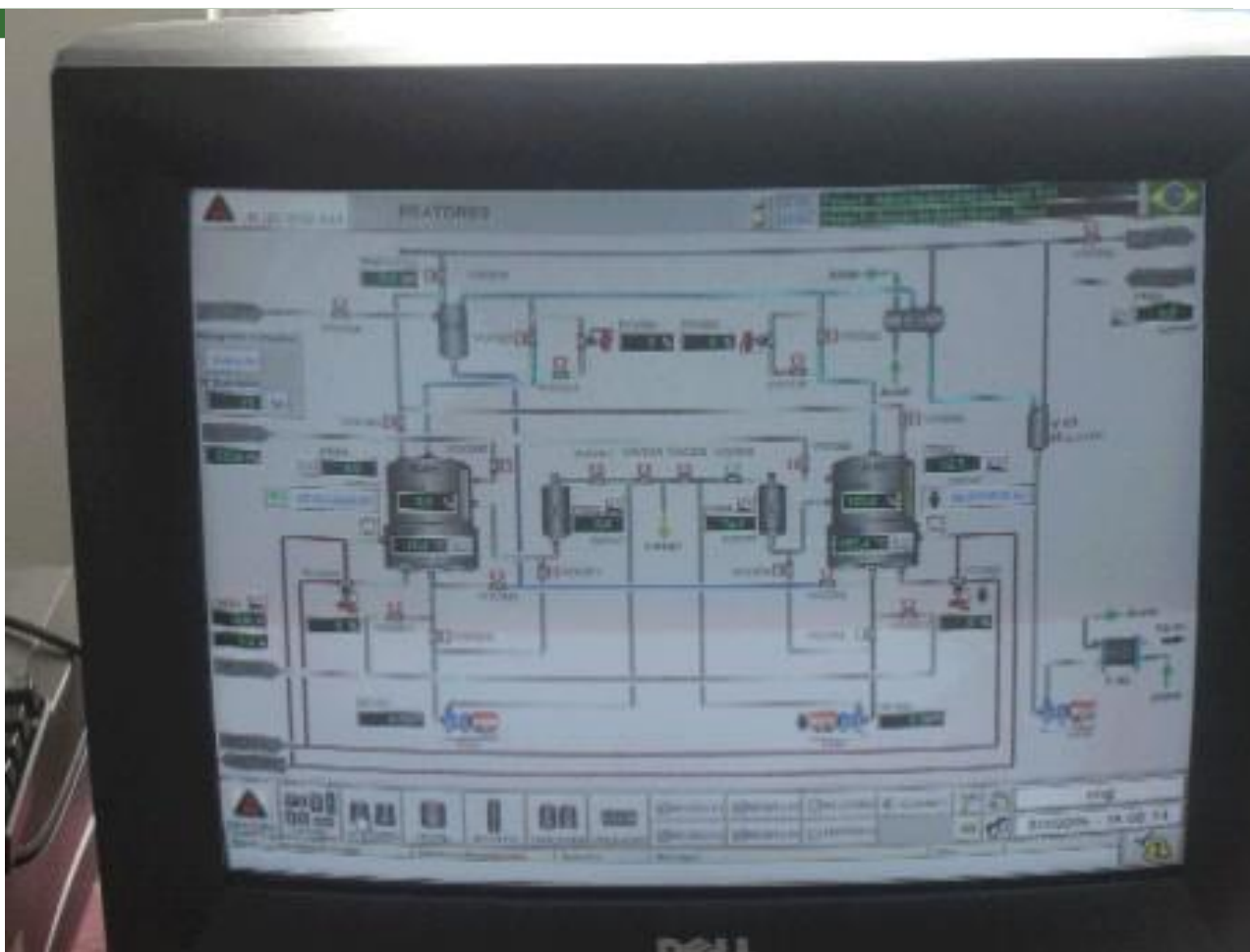
- § Não forma sabão
- § É reutilizável
- § Fácil de separar
- § Evita etapa de neutralização



Ácido Nióbico
(CBMM)



Agropalma, Belém-PA, April/2005

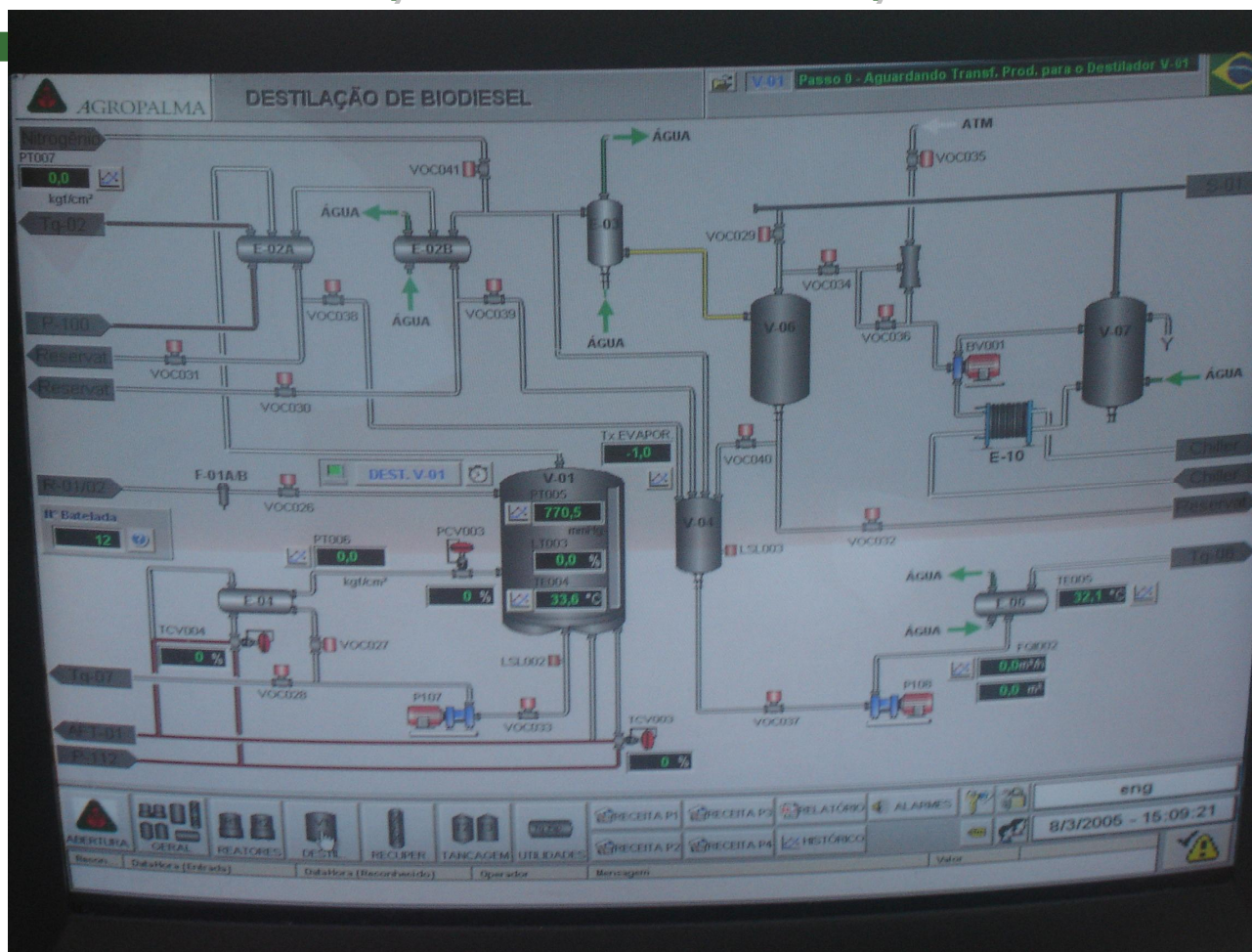


Patent: D. A. G. Aranda and O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.

D. A. G. Aranda and O. A. C. Antunes, WO2004096962, 2004.



AGROPALMA, BELÉM-PA, ABRIL/2005



Patente: D. A. G. Aranda e O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
D. A. G. Aranda e O. A. C. Antunes, WO2004096962, 2004.





LABORATÓRIO



- § **Importantíssimo:** controle de qualidade/Laboratório
- § Principais Problemas Possíveis: Resíduo de Álcool, água, glicerol, glicerídeos, Na,K, e estabilidade à oxidação





CONCLUSÕES

- § Qualquer MP graxa (óleos ou gorduras) é passível de transformação em biodiesel. O etanol será empregado sem maiores problemas.
- § A viabilidade dos processos depende do custo da MP e do rendimento em biodiesel.
- § Produzir biodiesel especificado e com alto rendimento exige **ENGENHARIA & EXPERIÊNCIA.**



“Atualmente, os combustíveis fósseis são responsáveis pela maior parte da malha energética do setor de transportes. Entretanto, os combustíveis renováveis serão cada vez mais empregados, caminhando-se assim para uma substituição progressiva .”

Rudolf Diesel, 1912



Obrigado !

“Todas as coisas cooperam para o bem daqueles que amam a Deus” Rm 8,28