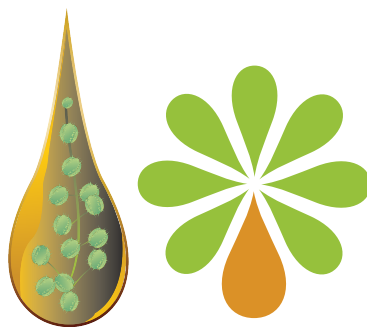


ISBN 978-85-65615-02-0



6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9º 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



6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9º 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 Margarette 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

Rede Brasileira de Tecnologia de

BioDiesel



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.

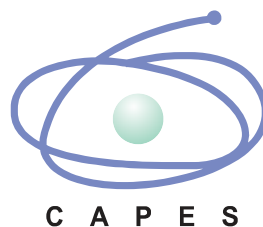
REALIZAÇÃO

SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

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



APOIO





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

TRABALHOS CIENTÍFICOS APROVADOS

Síntese de biodiesel via metanólise do óleo de soja usando misturas de lipases como biocatalisadoras

Jakeline Kathiele Poppe Todeschini (DEQUI/UFRGS, kathipoppe86@gmail.com), Carla Roberta Matte (ICTA/UFRGS, carlamatte2004@gmail.com), Luana Carrion (DEQUI/UFRGS, lucarrion96@gmail.com), Vitória Olave de Freitas (DEQUI/UFRGS, vit_freitas@hotmail.com), Rafael Costa Rodrigues (ICTA/UFRGS, rafaelcrodrigues@ufrgs.br) e Marco Antônio Zachia Ayub (ICTA/UFRGS, mazayub@ufrgs.br).

Palavras Chave: Biodiesel, enzimas, *combi*-lipase, reusos

1 - Introdução

Lipases são enzimas (EC 3.1.1.3) que possuem excelentes atividades catalíticas e alta estabilidade em meios não aquosos, e, devido a suas características de especificidade, regiosseletividade e enantioseletividade podem ser aproveitadas com sucesso para muitas aplicações, incluindo a produção de biodiesel. São classificadas em três grupos: Enantioseletivas, tipo-seletivas, e regiosseletivas. Este último ainda subdivide-se em: Lipases não específicas, e 1,3-específicas.

O uso combinado de enzimas em reações de transesterificação é uma estratégia que tem sido amplamente testada visando aumentar a produtividade em reações de biocatálise. O termo “*combi*-lipase” é um novo conceito de combinação de lipases para o uso em reações com substratos heterogêneos, que se baseia no fato de que, um biocatalisador composto por uma mistura de lipases seria mais eficaz sobre substratos heterogêneos do que uma lipase individual.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o conceito *combi*-lipase em reação de transesterificação para a síntese de biodiesel. Como substrato foi empregado o óleo vegetal de soja e metanol como aceptor de acila. As lipases comerciais CALB, TLL, e RML foram utilizadas para compor a combinação de biocatalisadores. As enzimas também foram testadas individualmente, a fim de verificar suas atividades independentes. A reciclagem do biocatalisador foi testada por bateladas de reutilização para avaliar a sua estabilidade operacional.

2 - Material e Métodos

As lipases de *Thermomyces lanuginosus* imobilizada em resina acrílica (RML - Lipozyme TL-IM), de *Rhizomucor miehei* imobilizada em resina de troca aniônica (RML - Lipozyme RM-IM), e de *Candida antarctica* imobilizada em resina macroporosa (CALB - Novozym 435) foram gentilmente doadas pela Novozymes (Novozymes, Espanha). Metanol e os outros reagentes químicos utilizados foram de grau analítico ou com pureza de 99,9 % (CG). Óleo de soja foi adquirido em mercado local, com massa molar média de 884 g/mol, apresentando uma composição média de ácidos graxos de: 2,3-11 % de ácido palmítico; 2,4-6 % de ácido esteárico; 23,5-31 % de ácido oleico; 49-51,5 % de ácido linoleico e 2-10,5 % de ácido linolênico. As reações de transesterificação foram conduzidas em frascos Erlenmeyers de 50 ml, em agitador orbital a 180 rpm, na temperatura de 40 °C. Os frascos foram fechados com tampas de vidro sinterizado, não levando-se em consideração a evaporação do metanol.

Utilizou-se uma razão molar de substrato de 6:1 (metanol:óleo) partindo de 2 g de óleo de soja, 4 % de água (0,08 g) e 10 % de enzima imobilizada (0,2 g). Para o planejamento de mistura, o conteúdo de enzima foi de acordo com a Tabela 1 com tempo de reação de 6 h.

Tabela 1. Experimentos realizados no planejamento de mistura.

Experimento	CALB	TLL	RML	Conversão (%)
1	1	0	0	8,69
2	0	1	0	10,71
3	0	0	1	11,83
4	0,5	0,5	0	14,44
5	0,5	0	0,5	12,43
6	0	0,5	0,5	18,6
7	0,33	0,33	0,33	16,97
8	0,33	0,33	0,33	15,29
9	0,33	0,33	0,33	16,43

Após a conclusão da reação, 1 mL de água destilada foi adicionada a 1 mL de amostra, seguido por centrifugação ($2\ 500 \times g$, 7 min, 4 °C). A fase superior, contendo os ésteres, foi analisada em cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-17A). O conteúdo dos ésteres metílicos foi calculado utilizando o método de normalização com padronização interna, com base na norma europeia EN 14103.

Posteriormente a reação de transesterificação, as enzimas imobilizadas foram separadas do meio de reação por filtração à vácuo usando um funil de vidro sinterizado. O biocatalisador foi lavado 3 vezes com 5 volumes de hexano, e após isso, o solvente foi eliminado por incubação durante 24 h a 30 °C, seguindo a metodologia descrita em trabalho anterior. Após estar completamente seco, o biocatalisador foi reutilizado.

3 - Resultados e Discussão

As três lipases imobilizadas foram testadas individualmente ou em combinação, de acordo com o planejamento de mistura. Os resultados são mostrados na Tabela 1 e representados graficamente na Figura 1.

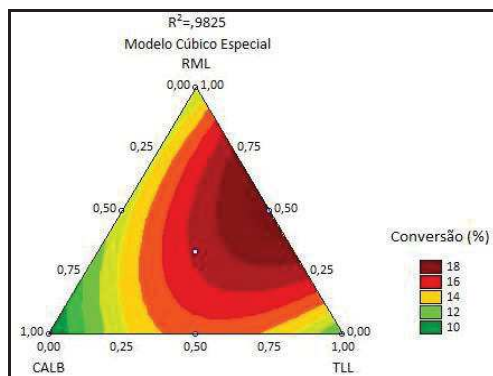


Figura 1. Superfície triangular para o planejamento de mistura.

Como esperado, as menores conversões foram obtidas usando as enzimas individualmente. A mistura de RML e TLL melhorou a conversão, mas este comportamento não foi observado para as misturas de TLL e CALB, ou para CALB e RML. A mistura de TLL e RML é composta por lipases 1,3-regio específicas que se caracteriza pela especificidade pelas posições *sn*-1 e *sn*-3 das moléculas de acilglicerol, ou seja, suas especificidades pelo substrato se complementam, o que aumenta a conversão. Este resultado corrobora com um estudo realizado por Ibrahim et al. (2008), onde foi avaliado o efeito sinérgico de mistura das lipases TLL, RML e CALB para a esterificação da estearina de palma. Os autores relatam um resultado importante e positivo para a combinação de RML e TLL (50:50). Quando CALB foi misturada tanto com TLL quanto com RML, este efeito foi reduzido, diminuindo significativamente a conversão. Além disso, a combinação destas enzimas pode ser uma alternativa economicamente viável quando comparado com as suas aplicações individuais, uma vez que a CALB apresenta um custo mais elevado que a TLL. Dessa forma, os próximos experimentos foram conduzidos com a combinação de 50 % de RML e 50 % de TLL.

A fim de comparar as reações de transesterificação catalisada pelos biocatalisadores em mistura (*combi*-lipase) e individualmente, estudos de cinéticas foram realizados e estão apresentados na Figura 2.

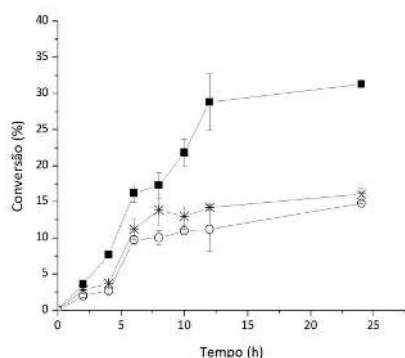


Figura 2. Tempo de curso de transesterificação catalisada pelo *combi*-lipase (■—), ou com enzimas individuais (—*) TLL e (—○) RML.

Uma conversão de 31 % foi alcançada em 24 h de reação utilizando o *combi*-lipase, (RML+TLL), valor duas vezes superior em relação ao uso das enzimas individualmente. Nenhum dos biocatalisadores converteu

mais de 50 % dos seus substratos quando utilizados individualmente.

A consideração sobre estes resultados provém das diferenças na especificidade das enzimas relacionadas com o tipo de ácidos graxos utilizados como substratos. De acordo com um estudo desenvolvido por Rodrigues e Ayub (2011), onde foi avaliado o efeito da mistura das enzimas TLL e RML na metanólise do óleo de soja, foi relatado pelos autores que a TLL apresenta maior ação catalítica que a RML sobre a maior parte do tri-, di e mono-glicerídeos presentes na reação. Dessa forma, a mistura dessas duas lipases é mais eficiente para promover a conversão de ésteres do que a utilização delas individualmente. Além disso, segundo Pleiss et al. (1998) RML e TLL têm elevada atividades para os ácidos graxos de cadeia longas, como os ácidos oleico (C18:1) e linoleico (C18:2) presente em significativa composição no óleo de soja. Todos esses relatos confirmam os resultados obtidos na atual pesquisa.

Para garantir a sua aplicação industrial na síntese de biodiesel é necessário que as lipases sejam reutilizadas, dessa forma, foram realizadas bateladas repetidas usando o *combi*-lipase (TLL+RML). As reações foram desenvolvidas nas condições descritas na seção 2, com 12 h de duração. Os biocatalisadores foram lavados com solvente hexano entre as repetições.

Ao final de cinco bateladas, o biocatalisador *combi*-lipase manteve a conversão em torno de 60 % em relação ao primeiro ciclo. Dessa forma, confirma-se a aplicabilidade desses biocatalisadores, tornando-se promissores no uso industrial em reações de síntese de biodiesel.

4 – Conclusões

O conceito do biocatalisador *combi*-lipase para reações de transesterificação utilizando o substrato heterogêneo de óleo de soja foi empregado com sucesso na síntese de biodiesel. A combinação de enzimas resultou em conversões mais elevadas do que quando foram utilizadas individualmente. Fatores ligados à estabilidade das enzimas que limitam a utilização desses biocatalisadores puderam ser superados neste trabalho, uma vez que a conversão do *combi*-lipase manteve-se estável nos 5 ciclos de reuso testados. Nesse sentido, os objetivos propostos nesse estudo puderam ser alcançados, demonstrando que a transesterificação enzimática utilizando misturas de lipases é uma tecnologia promissora para a produção em grande escala de biodiesel.

5 – Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq, à UFRGS e ao DEQUI.

6 - Bibliografia

- ¹Alves J.S.; *RSC Adv* **2014**, 4:6863-6868.
- ²European Committee for Standardization; EN14103 (2001).
- ³Ibrahim N.; *J Am Oil Chem Soc* **2008**, 85:37-45.
- ⁴Pleiss J.; *Chem and Phys Lipids* **1998**, 93:67-80.
- ⁵Poppe J.K.; *J Mol Catal B: Enzym* **2013**, 94:51-56.
- ⁶Rodrigues R.C. e Ayub M.A.Z.; *Process Biochem* **2011**, 46:682-688.