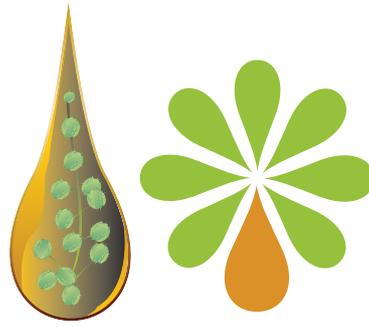


ISBN 978-85-65615-02-0



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.



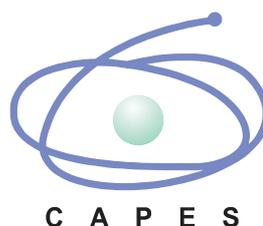
REALIZAÇÃO

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**

Avaliação da atividade catalítica de compostos lamelares em reações de transesterificação em meio heterogêneo para produção de biodiesel

Kamila Colombo (DEQ/UFPR, kamicolombo@gmail.com), Swami Arêa Maruyama (DQUI/UFPR, swamimaruyama@yahoo.com.br), Carlos Itsuo Yamamoto (DEQ/UFPR, citsuo@gmail.com), Fernando Wypych (DEQUI/UFPR, wypych@ufpr.br)

Palavras Chave: biodiesel, hidroxissais lamelares, intercalação, molibdato, transesterificação

1 - Introdução

Materiais lamelares tem recentemente chamado cada vez mais a atenção da comunidade científica por suas multifuncionalidades [1]. Uma das classes desses materiais pertence a família dos materiais lamelares trocadores aniônicos naturais e/ou sintéticos, os quais se pode enumerar os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e hidroxissais lamelares (HSL). Os hidroxissais duplos lamelares (HSDL) são uma classe derivada dos HSL em que dois metais fazem parte da composição das lamelas do material lamelar e fórmulas podem ser descritas como: $M_a^{+2}_x M_b^{+2}_y (OH)_{2-x} (A^x)_{x/n} \cdot y H_2O$ onde M_a^{+2} e M_b^{+2} representam os dois metais da estrutura do HSDL [2,3].

Aplicações do íon molibdato intercalado em compostos lamelares são pouco exploradas na literatura científica. A partir do exemplo da utilização do molibdato de sódio anidro em reações de esterificação de óleo de soja em meio homogêneo [4], o objetivo do presente trabalho é a investigação da atividade catalítica de íons molibdato intercalados em HSDL de Zn/Ni mediante um planejamento fatorial total.

2 - Material e Métodos

Para a síntese do hidroxacetato de Zn/Ni (HAZN) foram preparados 200 mL de uma solução de $Ni(CH_3COO)_2$ (VETEC Química) 0,5 mol/L, à qual foram adicionados 4,07 g de ZnO (Synth). A reação foi mantida à 65°C sob agitação magnética (750 rpm) durante 7 dias. Após este período, o material foi separado por centrifugação (4.000 rpm e 4 minutos) e lavado com água destilada por 4 vezes. O sólido obtido foi secado em estufa à 65°C por 48 horas.

Na síntese do HAZN intercalado com o ânion molibdato, 0,5 g do HAZN foram dispersos em aproximadamente 200 mL de água Milli-Q. Sobre essa dispersão foram simultaneamente gotejadas soluções de NaOH 1 mol L⁻¹ e Na₂MoO₄ (essa preparada com excesso de 2 vezes em relação a capacidade de troca aniônica do HAZN). A reação foi conduzida sob agitação magnética constante, temperatura ambiente e sob fluxo de N₂ até atingir o pH próximo a 8,8 por um período de 1 h. O produto obtido permaneceu em contato com a solução mãe, sob agitação magnética por 24 h. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água Milli-Q e secado em estufa a vácuo a 60 °C por 48h.

As medidas de difração de raios X (DRX) dos precursores foram obtidas depositando-se os materiais em portas-amostra de vidro ou alumínio, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação da lâmpada de cobre $CuK\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 KV. Os difratogramas

foram registrados com velocidade 2°. min⁻¹ e passo de 0,02 graus.

O catalisador sintetizado foi submetido a calcinação para testes de atividade catalítica. A temperatura de calcinação foi de 250 °C (temperatura escolhida através da curva de análise termogravimétrica - TGA). A calcinação foi realizada em um forno de mufla (EDG modelo 3000), a uma taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹, durante 2 h.

Os testes de transesterificação metilica foram realizados com o óleo de soja refinado e metanol anidro, utilizando um reator modelo *miniclave-drive* da marca Buchiglassuster, constituído de um recipiente de aço com capacidade para 100 mL, acoplado a um sistema de controle de aquecimento modelo Julabo®-HE4. Os experimentos foram conduzidos mediante planejamento fatorial total 2³. A massa de catalisador utilizada situou-se na faixa de 5 e 10% em relação a massa de óleo e o ponto central correspondente a 7,5% de catalisador. A temperatura de reação foi de 120 °C e 140 °C nas extremidades e 130 °C no ponto central. Já a razão molar (RM - metanol:óleo) variou de 15:1 e 45:1 e 30:1 no ponto central. Ao final de cada reação o meio contendo a fase líquida e a sólida foi transferido para um tubo de centrifuga com capacidade para 50 mL e as fases foram separadas por centrifugação a 4000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante coletado foi rotaevaporado sob pressão reduzida à temperatura aproximadamente 65 °C, para dessa forma separar dos produtos da reação o álcool que não reagiu.

O teor de ésteres foi analisado em um cromatografo à gás da marca SHIMADZU GC-210 com injetor AOC-5000 com detector FID e coluna capilar SUPELCOWAX 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. As condições operacionais do equipamento são: injetor com temperatura de 25 °C, pressão na coluna de 120 kPa, velocidade linear 27,8 cm/s, razão Split 100:1, temperatura da coluna de 200 °C, tempo de corrida de 43 minutos, detector com temperatura de 300 °C e volume injetado de 1µL. As medidas foram realizadas segundo a norma EN14103.

3 - Resultados e Discussão

O difratograma de raios X do HAZN (Figura 1) apresenta um perfil típico de material lamelar com uma sequência de picos basais (001), seguido de picos em 33,5° e 59,8° (em 2θ), atribuídos aos picos não basais indexáveis com os índices 100 e 110, respectivamente. A distância basal calculada pelo pico de maior ordem possível para o HAZN (n= 3) foi de 13.08Å, sendo consistente com a fórmula esperada para o composto $(Ni_3Zn_2(OH)_8(OAc)_2 \cdot 3H_2O)$ [5]. Após reação de troca iônica pelo íon molibdato (Figura b), o material reduz a distância basal para 9,48 Å. Uma evidência da manutenção

da estrutura do composto está relacionada com a manutenção dos dois picos de difração não basais.

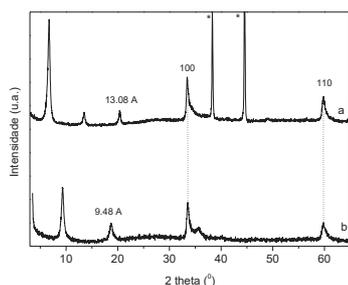


Figura 1. Difratomogramas de raios X do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons molibdato, em pH = 8,8 (b). * = Al do porta-amostras.

Através do planejamento fatorial realizado foi possível determinar os pontos ideais para o modelo obtidos por seleção de alguns parâmetros de conveniência, tais como menor teor de catalisador e temperatura visando uma diminuição do custo, e maximizando RM e valores elevados de conversão. O uso de RM maximizadas justifica-se pela sua recuperação através de colunas de destilação. A Figura 2 mostra a superfície de resposta obtida pelo software Expert®.

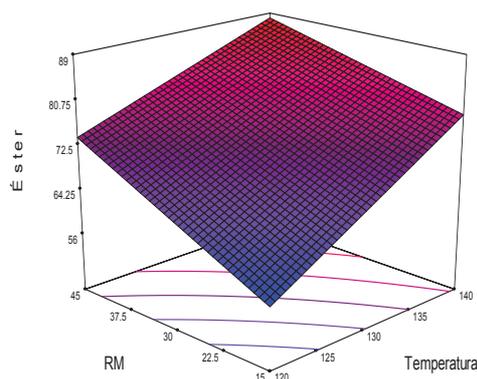


Figura 2. Superfície de resposta fixando-se o teor de catalisador em 7,5%.

O ponto sugerido para a conversão catalisada foi: 131,52 °C, RM de 45:1 e 6,43% de catalisador, com uma conversão de 80,58% predito. O valor de R^2 para a resposta foi de 0,9898 e o valor adj- R^2 obtido foi de 0,9694.

O HAZN-Mo pH 8,8 foi investigado por difração de raios X antes da calcinação, após calcinação à 250°C e após uso e dois reuso como catalisador na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, neste caso utilizando condições operacionais de: RM metanol:óleo de 35:1, temperatura de reação de 120 °C, 4 h de tempo de reação e 10% de catalisador em relação a massa de óleo (Figura 3).

Observa-se que o material HAZN-Mo pH 8,8 possui uma distância basal de 9,48 Å (Figura 3a) e após calcinação à 250°C, essa distância é reduzida para 7,28 Å (Figura 3b).

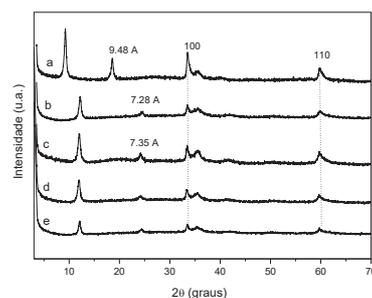


Figura 3– Difratomogramas de raios X do material HAZN-Mo pH 8,8 (a), após calcinação à 250°C (b), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (c), primeiro reuso (d), segundo reuso (e).

Como observado na curva de TGA (não mostrado), a fase de 7,28 Å está associada a intercalação do íon molibdato na forma anidra. Após a utilização em um ciclo reacional na transesterificação de óleo de soja com metanol, o material é recuperado na forma intacta e preserva a sua estrutura, onde a distância basal obtida foi de 7,35 Å (Figura 3c), dentro do erro experimental dessa determinação. Uma evidência a mais sobre a preservação da estrutura do material é a manutenção dos picos de difração não basais, indexados como 100 e 100, em todos os difratogramas de raios X após 3 usos (Figura 3c-e).

4 – Conclusões

Ânions molibdato foram intercalados em hidroxissais duplos lamelares de Zn/Ni, substituindo os ânions acetato anteriormente intercalados. O material antes e depois da reação de troca iônica com íons molibdato a pH = 8,8 possuem as composições $Ni_3Zn_2(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ e $Ni_3Zn_2(OH)_8(MoO_4) \cdot nH_2O$. As reações de troca iônica com molibdato é facilmente identificada por DRX devido ao espaçamento basal ter alterado de 13,08 Å para cerca de 9,5 Å, um valor esperado para a intercalação de ânions molibdato. O catalisador testado alcançou alto teor de ésteres metílicos após sua otimização. Um aspecto importante desta investigação é que o catalisador calcinado pode ser facilmente removido do meio reacional preservando sua estrutura.

5 – Agradecimentos

CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) e ANP (Agencia Nacional do Petróleo).

6 - Bibliografia

- [1] Late, D.J.; Rout, C.S.; Chakravarty, D.; Ratha, S; *Can. Chem. Trans.* 2015, 2, 118.
- [2] Arizaga, G.G.C.; Satyanarayana, K.G.; Wypych, F.; *Solid State Ionics* 2007, 178, 1143. [3] Yamanaka, S.; Ando, K.; Ohashi, M.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995, 371, 131.
- [4] Nakagaki, S.; Bail, A.; Santos, V.C.; *Appl. Catal. A: Gen.* 2008, 351, 267.
- [5] Rajamathi, J.T.; Raviraj, N.H.; Ahmebd, M.F.; Rajamathi, M.; *Solid State Sci.* 2009, 11, 2080.