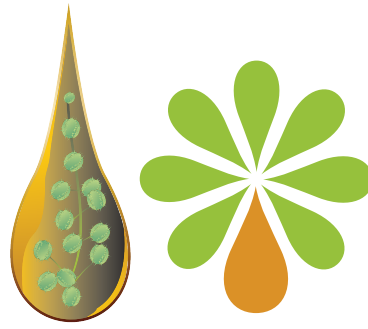


ISBN 978-85-65615-02-0



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.



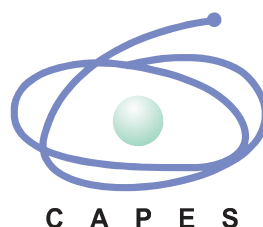
REALIZAÇÃO

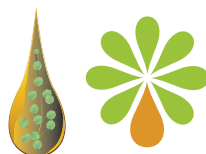
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

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

Nitratos Orgânicos Graxos: Síntese e avaliação para aplicação como aditivo multifuncional para biodiesel

Thayana Felipe Leis dos Santos (LMC/UnB, thyanaf@gmail.com), João Marcos de Lima Oliveira (LMC/ UnB, jow.marcos@gmail.com), Paulo Anselmo Ziani Suares (LMC/ UnB, psuarez@unb.br)

Palavras Chave: Biodiesel, nitroderivados, número de cetano, antimicrobianos, multifuncionalidade.

1 - Introdução

A demanda energética tem sido cada vez mais crescente causando sérios problemas no âmbito econômico e ambiental. Havendo, então, a necessidade de substituir o petróleo por fontes energéticas mais limpas e economicamente viáveis.

O biodiesel constitui uma proposta interessante. No entanto, sua utilização em substituição à combustíveis fósseis tem acarretado problemas devido à maior suscetibilidade do biocombustível à contaminação microbológica, além de sua propensão à reação de oxidação e auto-oxidação, diminuindo assim o período de armazenamento nos postos de abastecimento. Tais contratempos cooperam para a diminuição da vida útil dos motores dos veículos, tendo em vista que pode ocorrer o entupimento dos filtros e outros danos ao veículo. Assim, o uso de aditivos antimicrobianos e antioxidantes tem sido empregados, entretanto, tais compostos aumentam o valor agregado ao biocombustível.

Neste sentido, o presente trabalho visa a síntese, caracterização e avaliação de nitratos orgânicos, planejados a partir de ésteres de ácidos graxos. A proposta inclui uma rota sintética economicamente viável, já que apresenta um baixo custo associado a sua produção.

O planejamento sintético está simplificado na Figura 1, onde o biodiesel utilizado como precursor fora produzido a partir de óleos vegetais, tais quais: óleo de oliva, canola, mamona e soja. No exemplo da Figura 1 o óleo fora reagido com etilenoglicol. Entretanto, tal rota também foi realizada partindo de outros substratos alcoólicos, como, metanol e glicerol. Tais óleos foram escolhidos visando comparar a influência da quantidade de grupos nitros em diferentes localizações nas cadeias carbônicas. De modo que, os derivados do óleo de oliva e canola fornecem compostos com um, dois ou três nitros. O óleo de soja fornece um, três e quatro nitros e o óleo de mamona fornece dois, três e quatro nitros. A quantidade de carbonos ligados ao oxigênio do éster é variável, já que o biodiesel usado como intermediário fora sintetizado a partir de metanol (1C), etilenoglicol (2C) e glicerol (3C).

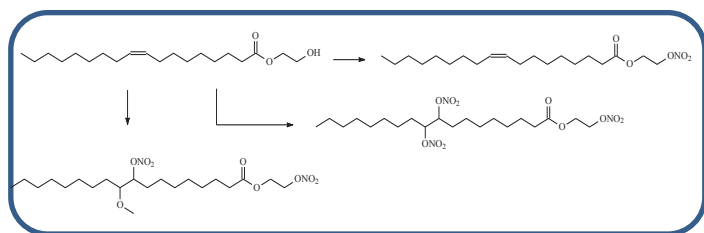


Figura 1: Esquema simplificado da rota sintética da produção de nitrocompostos.

2 - Materiais e Métodos

O primeiro intermediário obtido foi o éster de ácido graxo, que foi obtido através da reação de cada óleo com metanol, tal reação foi catalisada com hidróxido de potássio e submetida à agitação magnética por 2 h à 60°C, fornecendo assim, ésteres contendo uma metoxila terminal. Os ésteres cuja terminações das cadeias advém do etilenoglicol e glicerol foram obtidos através da adição dos mesmos aos respectivos, as reações foram catalisadas com óxido de dibutilestanho IV e submetidas à agitação magnética vigorosa por 2 h à 200 °C. Em seguida, o material obtido foi lavado abundantemente com água destilada e seca à pressão reduzida.

Os intermediários advindos dos dois álcoois mais complexos forneceram a primeira leva de compostos nitrogenados. Que foram obtidos, por sua vez, através da adição de uma mistura de ácido nítrico com anidrido acético ao biodiesel anteriormente sintetizado. A mistura bruta, obtida foi então submetida à agitação por 2 h em banho de gelo, de modo a manter o sistema reacional entre 5 e 10 °C. O produto bruto obtido foi então transferido para um funil de decantação e lavado abundantemente com solução saturada de bicarbonato de sódio e, em seguida, seco à pressão reduzida.

Os ésteres metílicos foram submetidos a reação de epoxidação. Foi adicionado ao respectivo éster o peróxido de hidrogênio e o ácido fosfórico, seguido de agitação magnética vigorosa por 6 h à temperatura de 50 °C. O material obtido foi então lavado abundantemente com solução de bicarbonato de sódio e seco à pressão reduzida.

Os epóxidos obtidos na etapa anterior foram então separados em duas alíquotas. Com a primeira foi realizado uma reação de solvólise. Por meio da adição do respectivo epóxido à um excesso de metanol, esta reação fora catalisada com ácido *p*-toluenossulfônico e submetida à agitação magnética por 24 h à temperatura ambiente. Após, a mistura foi lavada com água destilada e seca à pressão reduzida.

A segunda alíquota de material epoxidado foi submetida à reação de hidrólise, que foi obtida seguindo a mesma metodologia da solvólise, substituindo, apenas o metanol por água destilada.

Os produtos da solvólise e hidrólise foram então submetidas à reação de nitração, seguindo a mesma metodologia da primeira leva de nitrocompostos. Assim, foram obtidos os diferentes nitroderivados.

Os intermediários e produtos finais foram submetidos à caracterização de IV, RMN de ¹³C e ¹H. Os nitrocompostos foram submetidos à testes frente à microorganismos, pelo método de difusão em ágar e teste de número de cetano derivado.

3 - Resultados e Discussão

A estrutura dos produtos finais e intermediários foi confirmada pela caracterização realizada, sendo obtidas taxas de conversão variaram entre boas a excelentes.

A otimização do número de cetano (NC) pôde ser constatada através da Tabela 1, sendo a amostra de referência o diesel B. As demais amostras tratam-se do diesel B aditivado com diferentes nitroderivados na concentração de 0,2% (v/v), que foram escolhidos a fim de comparar a influência da quantidade de grupos nitros na cadeia carbônica e em sua extremidade.

Amostra	Número de cetano derivado
Diesel B	53,41
N2S	56,82
N2C	56,75
N1GS	52,52
N3S	55,18
N1S	52,87

Tabela 1: Número de cetano derivado de combustíveis aditivados com nitroderivados.

Os aditivos N2S, N2C e N3S mostraram significativa melhora na ignição do combustível, portanto, apresentaram melhora no NC, respeitando o limite estabelecido pela ANP e literatura (entre 48 e 60). Entretanto, os derivados N1GS e N1S mostraram perda de eficiência do NC.

Os compostos que apresentaram maior potencial melhoradores de cetano (N2C e N2S) possuem em comum a presença uma e duas metoxilas na cadeia, respectivamente. Tal fato se justifica pelo potencial retirador de elétrons deste radical, aumentando assim sua suscetibilidade à ruptura da ligação C-O, facilitando assim a combustão. Em contrapartida, os compostos funcionalizados apenas nas extremidades das cadeias (N3S e N1GS) revelaram diminuição do NC, que pode ser justificado principalmente pela presença de insaturações na cadeia, de modo que a ruptura destas mesmas ligações necessite de uma maior demanda energética, dificultando assim a combustão.

Os testes dos ensaios biológicos revelaram os halos de inibição conforme a Tabela 2. As amostras foram testadas na forma de blenda diesel s-10 e o respectivo nitroderivado (1%). Os microrganismos 1 e 2 são os fungos *A. niger* e *A. fumigatus*, respectivamente e os 3 e 4 trata-se das bactérias *Bacillus Subitillis* e *Acinetobacter sp*, respectivamente. Tais microrganismos foram escolhidos por serem abundantes em contaminação de biodiesel. Os melhores resultados obtidos foram frente a fungos, revelando halos de inibição para algumas blendas igual ou superior a 10 mm. Entretanto, nenhuma das amostras manifestou inibição frente a bactérias.

Todas as blendas preparadas foram submetidas a testes de caracterização físico-química, tais como, viscosidade e densidade. Nenhuma, até o momento revelou alteração significativa dessas propriedades, permanecendo dentro das especificações determinadas pela ANP.

Amostra	1 (mm)	2(mm)	3 (mm)	4 (mm)
N1C	14	11,33	-	-
N1O	-	-	-	-
N1M	-	-	-	-
N1S	12,33	10,33	-	-
N1GC	-	-	-	-
N1GO	-	10,33	-	-
N1GM	-	-	-	-
N1GS	21,33	12,50	-	-
N2C	-	-	-	-
N2O	-	-	-	-
N2M	-	-	-	-
N2S	-	-	-	-
N1BM	-	-	-	-
N3O	11,33	10,00	-	-
N3C	-	-	-	-
N3M	16,33	14,50	-	-
N3S	25,00	14,66	-	-

Tabela 2: Halos de inibição de combustíveis aditivados com nitroderivados frente a fungos e bactérias.

4 – Conclusões

Todos os nitroderivados, bem como seus intermediários foram sintetizados e caracterizados de maneira satisfatória. Compostos funcionalizados com o grupo nitro associados à metoxilas na cadeia carbônica revelam melhores resultados de número de cetano. O composto N3S mostrou um melhor potencial quanto à multifuncionalidade, tendo em vista que o mesmo otimizou NC e revelou os melhores halos de inibição frente a fungos. Constituem as perspectivas deste trabalho a realização de testes para verificar a estabilidade oxidativa e o potencial lubrificante dos compostos sintetizados.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e ao MCTIC pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

- ¹ R. O. Dunn and G. Knothe. *Journal of American Oil Chemist*; 80(2003), 1047-8.
- ² J.R. Maria, M.F. Carmen, C. Abraham, R. Lourdes and P. Angel, *Bioresource Technology*, 100(1) (2009), 261-268.
- ³ NDANA, M. et al. *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol*, v. 1, n. 13, p.10-18, 25 set. 2012.
- ⁴ Bento, F.M., Englert, G.E., Gaylarde, C.C., Muller, I.L., 2004. *Materials and Corrosion* 55, 577e585.
- ⁵ BÜCKER, Francielle et al. *International Biodeterioration & Biodegradation*, [s.l.], v. 65, n. 1, p.172-178, jan. 2011.
- ⁶ SUPPES, Galen J.; DASARI, Mohanprasad A.. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [s.l.], v. 42, n. 21, p.5042-5053, out. 2003.