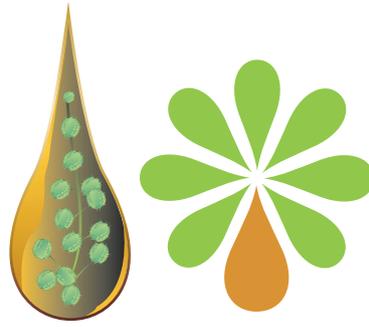


ISBN 978-85-65615-02-0

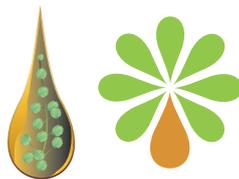


6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

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 Matioli
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.

Rede Brasileira de Tecnologia de

BioDiesel



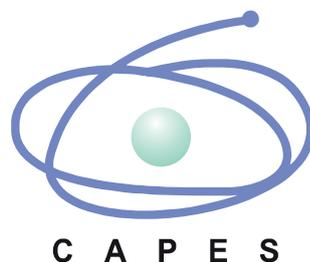
REALIZAÇÃO

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

Modificação química de ésteres graxos insaturados e potencial de aplicação como aditivos antimicrobianos para biodiesel

Juciana Clarice Cazarolli (LAB-BIO/UFRGS, jucianacazarolli@gmail.com), Aline Silva Muniz-Wypych (UFPR, alinemuniz@ufpr.br), Mariane Rodrigues Lobato (LAB-BIO/UFRGS, marianelobato88@gmail.com), Mayara Magda da Costa (UFPR, may.nani192@gmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (RBTB, LEQUIPE/UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Fátima Menezes Bento (RBTB, LAB-BIO/UFRGS, fatima.bento@ufrgs.br).

Palavras Chave: Hidroquinona, catecol, oleato de metila, biodiesel, antimicrobiano.

1 - Introdução

A estabilidade do biodiesel e de suas misturas com diesel à degradação durante o armazenamento tem sido considerada em estudos, desde a sua introdução na matriz energética brasileira^{1,2}.

Além de reações de natureza hidrolítica e oxidativa que contribuem para alterações nas propriedades do biodiesel, o desenvolvimento microbiano durante o armazenamento pode resultar na formação de polímeros solúveis e insolúveis, sob a forma de depósitos e borras, que geram entupimentos e perdas durante a estocagem do combustível. Algumas medidas podem ser tomadas para aumentar a resistência do biodiesel à degradação oxidativa e ao crescimento microbiano.

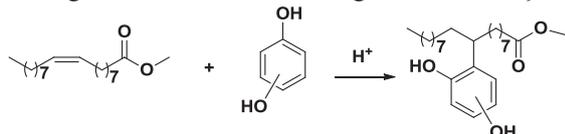
O uso de aditivos é amplamente estudado, e muitas moléculas com capacidade de aumentar o tempo de prateleira do biodiesel e de sua mistura com diesel já foram identificadas³. Dentre os aditivos utilizados para a melhoria das propriedades do biodiesel, estão os aditivos fenólicos, porém a literatura cita que os mesmos apresentam baixa solubilidade no mesmo.

Sendo assim, a síntese de um aditivo inédito na literatura com melhor solubilidade foi proposta nesse trabalho, com o escopo em melhorar a solubilidade dos compostos fenólicos em biodiesel e observar a potencialidade de uso como antioxidante e antimicrobiano.

A escolha do oleato de metila como substrato insaturado para a adição de compostos fenólicos, se deu porque o mesmo faz parte da cadeia produtiva do biodiesel. Os fenóis por estarem ligados covalentemente na cadeia do oleato, são mais solúveis do que em sua forma livre.

2 - Material e Métodos

Baseada nas reações descritas por Ault (1961)³ a metodologia foi estabelecida com algumas modificações.



Em um balão de fundo redondo, foram adicionados ácido metanossulfônico (60 mmol), hidroquinona ou catecol (40 mmol) e oleato de metila (10 mmol).

O meio reacional foi imerso em um banho de água em temperatura ambiente (20-25 °C), deaerado por fluxo de nitrogênio gasoso durante 15 minutos e mantido sob atmosfera inerte (N₂) durante 20h. Ao final da reação, o meio reacional foi precipitado em água destilada contendo

gelo picado e acrescido de diclorometano (10 mL) para a extração do produto da fase aquosa.

A fase orgânica foi separada em funil de separação e reprecipitada em água destilada. A fase orgânica contendo o produto foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o diclorometano foi retirado utilizando um evaporador rotatório. Os produtos oleosos foram purificados utilizando a aparelhagem de destilação Kugelrohr (Glass Oven B-585 Kugelrohr) a vácuo (na faixa de 250°C – 280°C), e foram analisadas por FTIR e NMR.

Com o intuito de observar o potencial antimicrobiano dos aditivos produzidos foram conduzidos ensaios para determinação da Concentração Mínima Inibitória (CIM) e Concentração Mínima Biocida (CBM), em frascos de vidro esterilizados, com capacidade para 20 mL (Figura 1).

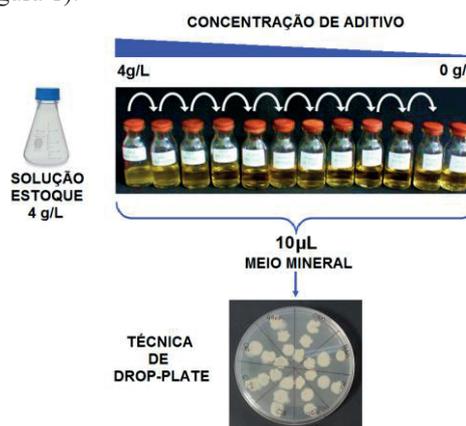


Figura 1. Esquema ilustrativo sobre a montagem da avaliação da CIM e CBM.

Foi preparado uma solução estoque de 4 g/L de cada aditivo em biodiesel de soja puro (B100) e então realizada uma diluição sucessiva, onde o primeiro tubo continha 6 mL com a concentração de 4 g/L, e os demais 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125, 0,0625, 0,0312, 0,016, 0,008, 0,004, 0,002 g/L e por fim um frasco contendo 6 ml de biodiesel sem os aditivos que foi considerado nosso frasco controle.

Após as diluições foi adicionado a cada frasco 1,5 mL de meio mínimo mineral contendo um inóculo não caracterizado na concentração de 10⁵ células ml⁻¹, preparado de acordo com a Norma ASTM E1259-10 adaptada para biodiesel.

As análises foram realizadas durante 7 dias através da determinação da CIM, que foi realizada visualmente tendo-se como critério a formação de biomassa na interface fase oleosa/fase aquosa. A determinação da CBM (concentração capaz de promover a inviabilidade celular e/ou dos esporos) foi realizada inoculando, em cada tempo

amostral, uma alíquota do meio mínimo mineral em meio de cultura para contagem celular (PCA), e após incubadas em estufa a 30°C por 24h.

3 - Resultados e Discussão

Os produtos obtidos aqui foram denominados alquil-fenóis.

Análises por FTIR:

Através da análise dos espectros de FTIR obtidos, foi possível notar que houve a formação de produtos de adição, pela presença de hidroxila livre na região de estiramento axial (OH; 3412 cm^{-1}) e a ausência de estiramentos C-sp² (C=C, 2998 cm^{-1}) presentes nos oleatos e ausente nos produtos, assim como, vibração de dobramento presente em fenóis (C-OH, 1453 cm^{-1}), banda de absorção de anéis aromáticos (C=C do anel, 1602 cm^{-1} e 1508 cm^{-1}) e pela presença da carbonila de éster (C=O, 1735 cm^{-1}).

Análises por NMR:

A formação dos produtos de adição foi confirmada por espectros de ressonância magnética nuclear (NMR). O produto obtido por inserção de catecol às insaturações do oleato - MOMC deu origem a uma mistura de produtos *orto* e *para* dissubstituídos, que foi possível identificar por ¹³C NMR, pois há presença de dois carbonos terciários do grupamento alquil, que estão diretamente ligados ao anel aromático (CH; 38,7 ppm e CH; 45 ppm).

A molécula de hidroquinona é simétrica, o que leva a formação de somente um isômero de posição no produto MOMH, comprovado pelo deslocamento químico referente ao Csp³ do grupamento alquila que está ligado ao grupamento aromático (-CH-; 38 ppm).

A formação dos produtos MOMC e MOMH foi confirmada pela presença de outros sinais, como os sinais de carbonos aromáticos ligados diretamente à hidroxila (Ph-OH; 147,6 ppm e 149,5 ppm) e carbono quaternário do anel aromático ligado à cadeia alifática (C-H; 133 ppm) que estão presentes em todos os produtos.

Atividade antimicrobiana:

Para ambos os aditivos produzidos (MOMC e MOMH) não foi observada atividade antimicrobiana nas condições utilizadas e nas concentrações preparadas de até 4 g/L. Os aditivos não apresentaram atividade inibitória e/ou biocida sobre os microrganismos presentes no inóculo não caracterizado conforme teste preconizado pela ASTM (Figura 2 A e B). A seleção de um aditivo com capacidade biocida adequado para uso em combustíveis envolve diversos fatores, entre eles, a determinação da dosagem mais apropriada para uso no combustível a ser tratado⁴. Esta dosagem pode variar principalmente em função do grau da contaminação e do tipo de microrganismo envolvido.

O inóculo não caracterizado foi produzido em uma fase aquosa e na presença de biodiesel. Neste pool de microrganismos estão presentes fungos e bactérias, adaptados ao crescimento em biodiesel.

Na Figura 2 é apresentado em destaque, o aspecto da biomassa formada pelos microrganismos na interface óleo - água do microcosmo a concentração máxima testada dos aditivos, 4 g/L dos aditivos e com 0 g/L (frascos controle), comprovando o crescimento microbiano.

Uma das exigências para produtos com atividade antimicrobiana em combustíveis é apresentar coeficiente de partição que garanta a solubilidade na fase oleosa e na fase aquosa. Um antimicrobiano que possa atingir as duas fases

é o desejado, especialmente, devido à ocorrência da formação de água livre nos tanques de estocagem.

Ambos os aditivos produzidos nesse trabalho apresentam boa solubilidade em biodiesel e já tiveram suas propriedades antioxidantes testadas e aprovadas até mesmo em baixas concentrações⁶. O elemento catecol possui solubilidade em água e já foi descrito como antimicrobiano para ambas espécies de bactérias (*Pseudomonas putida*, *Pseudomonas pyocyanea*, *Corynebacterium xerosis*) quanto de fungos filamentosos (*Fusarium oxysporum*, *Penicillium italicum*) a partir da concentração de 5mM⁷. Derivados de hidroquinona também obtiveram sucesso em controlar o crescimento de bactérias como *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhi*, *Enterobacter aerogenes*⁸.

Embora os aditivos testados apresentem na composição o catecol e a hidroquinona não foi possível observar ação de inibição ou morte dos microrganismos nas concentrações estudadas. Como principal desdobramento do estudo, maiores concentrações de aditivo devem ser testadas para comprovar ou descartar a eficácia dos aditivos como antimicrobianos.

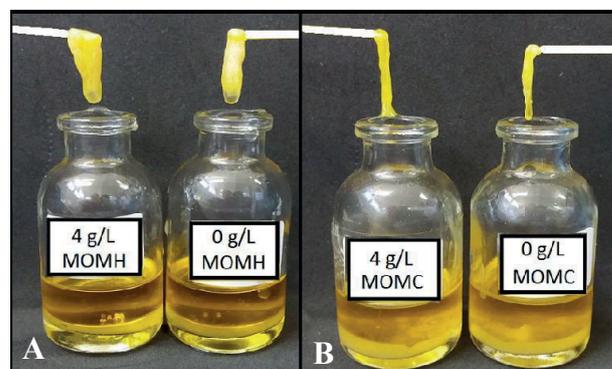


Figura 2. Aspecto da biomassa (coloração amarela) removida da interface óleo-água com auxílio de uma alça estéril, ao final do experimento dos frascos controles (sem o aditivo) e com a maior concentração avaliada (4 g/L) dos aditivos MOMH (A) e do MOMC (B).

4 - Conclusões

Os aditivos desenvolvidos neste trabalho foram obtidos com sucesso. Não foi observada atividade antimicrobiana nas concentrações testadas durante o tempo e condições avaliadas.

5 – Agradecimentos

MCTI, RBTB, DQUI/UFPR, Lab. RMN/UFPR, CEPESQ, CNPq (574689/2008-7, 551323/2010-8), TECPAR, FINEP (01.06.1208.00 - COPRODUTOS; 01.06.1021.00 - ARMAZBIODI; 01.08.0442.00 - BIODARMAZI), LAB-BIO/UFRGS e CAPES.

6 - Bibliografia

- Bucker et al. 2011, Int. Biodet. and Biodeg., 65,172-178.
- Amaral et al. 2016 Blucher Eng. Proceedings, 3(1), 820-830.
- Ault, W. C. JAOCS 1962, 39, 132.
- Bento, et al. 2010. Revista Biodiesel, 47; Caderno técnico.
- ASTM E1259 - 10 ASTM International.
- Muniz-Wypych, 2016. Tese de Doutorado, UFRJ, Curitiba, PR.
- Kocaçalışkan et al. 2006. Zeitschrift für Naturforschung C, 61(9-10), 639-642.
- Jeyanthi, et al. 2016. Bioprocess and biosystems eng., 39, 429.