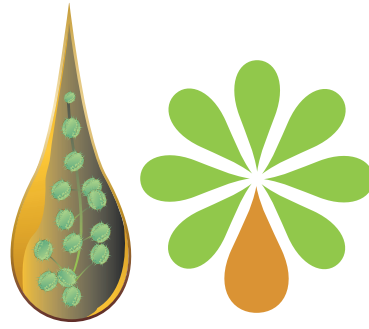


ISBN 978-85-65615-02-0



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 Margaretti 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



**G-ÓLEO**

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

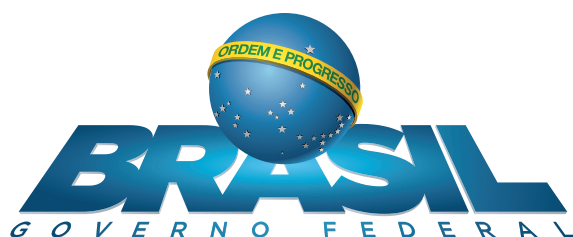
Com o objetivo de impulsionar o desenvolvimento tecnológico e a inovação do biodiesel no Brasil, o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) promove diversas ações, principalmente por meio da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), que envolve diversos atores da cadeia 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.



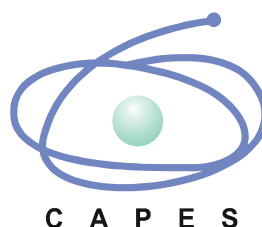
REALIZAÇÃO

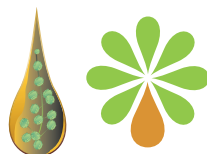
SECRETARIA DE  
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO  
E INOVAÇÃO**

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

## Produção de biodiesel por transesterificação etílica subcrítica a partir de microalgas: análise de rendimento e caracterização

Emerson Andrade Sales (Laboratório de Bioenergia e Catálise -LABEC/UFBA, andradesales.emerson@gmail.com), Victor Calazans Oliveira (LABEC/UFBA, victorcalazans14@hotmail.com), Lizandra Karine Silva Moreira (LABEC/UFBA, lizandramoreiras@gmail.com)

**Palavras Chave:** microalgas, biodiesel, etanol

### 1 - Introdução

A busca pela eficiência energética tem sido um desafio mundial da sociedade contemporânea. Em contraponto as alternativas poluentes mais usuais associadas a combustíveis fósseis, o biocombustível derivado de microalgas tem sido defendido nos últimos anos. Em comparação com outras matérias-primas, como óleos vegetais e gorduras animais, as microalgas têm vantagens notáveis: elas são capazes de crescer rapidamente e converter CO<sub>2</sub> em quantidades substanciais de lipídios<sup>1</sup>.

A reação de transesterificação de óleos vegetais para produzir ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (FAMES e FAEEs) pode ser catalisada por ácido, base ou enzima<sup>2</sup>. Atualmente, a maioria dos processos comerciais empregam metanol para transesterificação de triacilglicerídeos catalisado por uma base forte (KOH), devido a velocidade de reação e o baixo custo da substância alcalina. No entanto, o processo envolve muitas etapas de tratamento pré e pós-reação com a geração de grandes quantidades de efluentes e resíduos. Além disso, o metanol utilizado é uma substância muito tóxica comparada ao etanol.

De forma menos nociva ao meio ambiente, o presente trabalho tem se revelado um grande potencial devido à utilização do etanol como reagente e a capacidade de produção desse insumo no Brasil através de fontes renováveis como a cana-de-açúcar. Complementarmente, o processo de forma simples e sem catalisador utiliza transesterificação subcrítica como alternativa eficaz a altos rendimentos e energeticamente favorável.

### 2 - Material e Métodos

A espécie de microalga empregada neste projeto é a *Desmodesmus sp.*, provinda da planta piloto para produção de biomassa de microalgas com 5 fotobiorreatores de 150 L do Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). O meio de cultivo utilizado foi RM (Rudic V., 2000) a temperatura e pressões ambientes.

O biodiesel foi obtido através do uso direto da biomassa microalgal seca (30g), submetida a condições subcríticas no processo sem a presença de um catalisador tendo apenas água destilada (30 mL) e etanol 99,5% P.A (3,58 mL) como reagentes, obedecendo ao excesso molar de 100% de álcool em relação aos triacilglicerídeos analisados. O equipamento empregado foi um Reator Parr (Parr Instrument Company, Moline, Illinois) com capacidade de 100 mL. O processo no reator foi controlado e monitorado através de um programa confeccionado pelo

próprio grupo na plataforma LabView (National Instruments).

O reator foi operado em batelada com os reagentes biomassa, etanol e água aquecidos por uma rampa de temperatura 13,3°C/min até um set-point (240°C). O tempo reacional usado foi de 2h e iniciado quando a temperatura atingiu o set-point. Não usou-se gás inerte ou co-solvente no processo e a pressão foi variada livremente alcançando valores de 40 bar. Ao final da reação, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e o produto foi removido por extração com hexano para subseqüentes análises cromatográficas.

Análises qualitativas e quantitativas de FAEEs, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos foram realizadas usando dois cromatógrafos gasosos (GC) um Bruker Scion 465-GC equipado com um injetor split/splitless e um detector de ionização por chama (FID) e um Agilent 7890B-GC equipado com um espectrofotômetro de massa (MS) 5977A também da Agilent e um pirolizador Frontier Lab EGA/PY-3030.

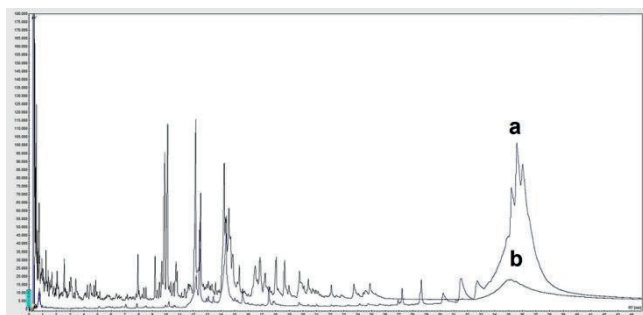
A separação no cromatógrafo GC/FID ocorreu em uma coluna capilar polar do tipo Carbowax de polietileno glicol, adotou-se as condições operacionais de injeção Split/splitless 100:1, temperatura de 280°C no detector e 380°C na coluna com o perfil de 80°C por 1 min, seguido de uma rampa a 300°C em 7°C/min e outra rampa a 370°C em 30°C/min, mais 10 min a 370°C. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 45 min, o hélio foi utilizado como gás de arraste com uma velocidade linear de 55cm/s. No GC/MS, o método aplicado de temperatura foi similar.

A análise quantitativa foi possibilitada através da integração dos picos apresentados no cromatograma do GC/FID e o cálculo do rendimento reacional obtido através da comparação dos valores encontrados para os triacilglicerídeos determinados para a microalga *Desmodesmus sp.* (extração lipídica por hexano) com o valor dos mesmos triacilglicerídeos analisados ao final da reação de produção do biodiesel.

A análise de espectrometria de massas foi realizada qualitativamente para a identificação dos compostos obtidos na reação.

### 3 - Resultados e Discussão

O produto reacional foi analisado qualitativamente e quantitativamente por GC/MS e GC/FID. A Figura 1 mostra os cromatogramas obtidos na análise no GC/FID do óleo da microalga *Desmodesmus sp.* (a) e análise similar realizada ao final da reação (b). A Tabela 1 mostra alguns ésteres identificados pela análise GC/MS, sabendo-se que podem representar vários isômeros.



**Figura 1.** Cromatogramas obtidos na análise do óleo da microalga *Desmodesmus sp.* (a) e análise similar realizada ao final da reação (b).

Considerando-se as áreas dos picos em torno de 35 minutos (atribuídos aos triacilglicerídeos) foi feito o cálculo da conversão total, encontrando-se o valor de 93,4 %.

**Tabela 1.** Ésteres identificados por GC/MS, na análise qualitativa do produto reacional.

Nome	Peso molecular
Pentatonic acid, 4-methyl, ethyl ester	144
Hexadecanoic acid, methyl ester	270
Hexadecanoic acid, ethyl ester	284
2-choloropropionic acid, hexadecyl ester	332
Linoleic acid ethyl ester	308
Tetracosanoic acid,2,4,6-trimethyl, methyl ester	424
Methacrylic acid, nonadecyl ester	352

As microalgas possuem em sua composição diferentes tipos de lipídios, são estes: fosfolipídeos, glicolipídeos, mono-, di- e triacilglicerídeos. No entanto, dentre essas substâncias os triacilglicerídeos são objeto deste estudo, convertidos em biodiesel pelo método de transesterificação. Não é descartada a ocorrência de reações paralelas, uma vez que não foi realizada a extração prévia dos lipídeos neutros.

Com base nos resultados mostrados na Tabela 1 e na alta conversão obtida, o procedimento revelou que as condições adotadas são favoráveis, ou seja, não necessitou-se de uma etapa anterior de extração oleica, o etanol pode substituir o metanol como alternativa mais sustentável, as condições subcríticas compensaram a ausência de catalisador e demandaram menos energia que condições supercríticas.

A transesterificação subcrítica propõe um mecanismo de direto ataque do álcool no grupo carbonila do triacilglicerídeo, formando um intermediário diacilglicerídeo e posteriormente metil e etil ésteres dos ácidos graxos. Experimentos preliminares (não apresentados) demonstraram o papel essencial da água na reação, nas possíveis etapas de hidrólise. O mecanismo de interação entre os reagentes e as substâncias presentes nas microalgas ainda não é conhecido; segundo Hailim et al. Os reagentes penetram através da membrana celular para o citoplasma, em seguida, interagem com os lipídeos. Embora o mecanismo seja desconhecido, possivelmente os lipídios e os FAEEs formados na célula mantem uma difusão contínua pela membrana; por outro lado, o rompimento das paredes celulares de microalgas seria outro mecanismo

provável. Adicionalmente, as elevadas temperaturas desfavorecem a reversibilidade da reação de transesterificação e aumenta a velocidade da reação principal, ou seja, diminui a formação de subprodutos.

A presença de água, apesar dos possíveis problemas de solubilidade neste sistema complexo, foi benéfica, tal como observado na experiência. Uma possibilidade é que a água provoca a hidrólise parcial dos triglicéridos formando glicerol e ácidos graxos; estes ácidos graxos reagiram via a reação de esterificação com etanol para formar os FAEEs (biodiesel), e mais água. Esta quantidade adicional de água produzida na reação esterificação pode provocar a hidrólise dos triacilglicerídeos restantes, num comportamento cíclico, favorecendo o processo de conversão em geral. O efeito catalítico de água subcrítica foi observado por outros autores.

#### 4 – Conclusões

O procedimento adotado se revela como um método promissor que permite a produção de biodiesel (FAEEs) a partir de microalgas de forma simplificada e termodinamicamente vantajosa. As condições empregadas dispensam a presença de catalisadores e subtrai a necessidade de uma etapa anterior de extração lipídica.

A transesterificação a partir das microalgas pela rota subcrítica adotando uma temperatura de 240°C, pressões variáveis até 40 bar, tempo reacional de 2h e o etanol e água como reagentes comprova-se como uma alternativa energeticamente e ambientalmente favorável quando comparada aos métodos tradicionais de esterificação e transesterificação podendo alcançar altas conversões de triacilglicerídeos.

#### 5 – Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e ao MCTI pelo apoio financeiro ao grupo de pesquisa do Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, e a toda a equipe do LABEC pelo apoio dado ao trabalho.

#### 6 - Bibliografia

- [1] Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Convers Manage* 2008;49 (1):125–30. [SEP]
- [2] Bajpai D, Tyagi V. Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. *J Oleo Sci* 2006;55(10):487–502. [SEP]
- [3] H. Catalyst-free fatty acid methyl ester production from wet activated sludge under subcritical water and methanol condition. *Bioresource Technol* 2012;123:112–6. [SEP]; [25] [SEP]
- [4] Likoza B, Levec J. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Appl Energy* 2014;123:108–20. [SEP]