

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

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.



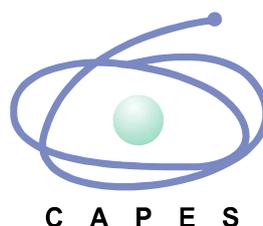
REALIZAÇÃO

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**

Desenvolvimento de um *combi lipase* para a produção de biodiesel a partir de óleo de soja residual

Vitória Olave de Freitas (DEQUI/UFRGS, vit_freitas@hotmail.com), Carla Roberta Matte (ICTA/UFRGS, carla.matte@ufrgs.br), Jakeline Kathiele Poppe Todeschini (DEQUI/UFRGS, kathipoppe86@gmail.com) Luana Carrion Carvalho (DEQUI/UFRGS, luana.carrion@ufrgs.br), Rafael Costa Rodrigues (ICTA/UFRGS, rafaelcrodrigues@ufrgs.br), Marco Antonio Zachia Ayub (ICTA/UFRGS, mazayub@ufrgs.br)

Palavras Chave: biodiesel, enzimas, *combi-lipase*

1 - Introdução

Biodiesel pode ser produzido a partir de diversas fontes, dentre elas, óleo vegetal, gordura animal, óleos e gorduras residuais¹. Os óleos residuais vêm sendo considerado uma matéria prima promissora para a produção de biodiesel, pois além de seu uso promover a reciclagem de um resíduo, seu custo é inferior aos demais produto².

A produção de biodiesel pode ser realizada por transesterificação, pirólise, craqueamento ou microemulsificação³. A técnica que vem sendo mais utilizada é a transesterificação, a qual consiste na reação entre um triglicerídeo e álcoois de cadeia curta⁴, utilizando um catalisador para acelerar a reação. A catálise química ainda é a rota mais utilizada, devido ao seu alto rendimento e baixo custo, porém apresenta diversas desvantagens, como elevado consumo de energia, formação de sabões, geração de efluentes ácidos e alcalinos, entre outras⁵.

A fim de contornar alguns dos problemas da catálise química, estudos utilizando enzimas como catalisadores vêm se mostrando como uma alternativa promissora⁶. As lipases (EC 3.1.1.3) são enzimas amplamente utilizadas para catalisar reações de transesterificação, pois apresentam excelente atividade catalítica, estabilidade em meios não aquosos, regioespecificidade, regioesletividade e enantiosseletividade⁷. Estas enzimas podem ser imobilizadas em um suporte sólido, proporcionando principalmente sua utilização industrial, pois desta forma podem ser reutilizadas, apresentam facilidade de separação dos produtos formados, além de apresentarem maior estabilidade do que a enzima livre⁸.

A combinação de lipases imobilizadas com diferentes especificidades para o substrato é uma nova estratégia que vem sendo estudada, com o intuito de melhorar a produtividade de processos heterogêneos. Este novo conceito de biocatalisador é denominado *combi-lipase*⁹.

O objetivo deste estudo foi determinar o melhor aceptor acila para o processo de transesterificação, avaliar a ação das enzimas individualmente e suas combinações para a síntese de biodiesel através de um planejamento de misturas, bem como testar a ação de diferentes solventes neste processo.

2 - Material e Métodos

Para as reações de transesterificação, utilizou-se óleo de soja residual, como biocatalisadores, as lipases imobilizadas comercialmente *Candida antarctica* (CALB, Novozym 435), *Thermomyces lanuginosus* (TLL, Lipozyme

TL-IM), e *Rhizomucor miehei* (RML, Lipozyme RM-IM), metanol e etanol foram testados como aceptor – acila, além de diferentes solventes.

Todas as reações foram realizadas em batelada, utilizando-se 1g de óleo, 15% de enzimas e uma razão molar de substrato de 6:1 (álcool:óleo), sendo conduzidas na temperatura de 37 °C, por 24 horas, com uma agitação de 180 rpm.

Ao final das reações, 1 mL do produto obtido foi coletado e misturado com 1 mL de água destilada, seguido por centrifugação (2500 × g, 7 min, 4 °C). Após este procedimento o sobrenadante contendo os ésteres foi analisado em cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-17A) equipado com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar DB1 (30 m x 0,25 mm ID × 0,25 mm, J & W Scientific). Calculou-se o teor de ésteres presente na amostra através da norma europeia EN 14103 (En, 2001).

Inicialmente, avaliou-se qual aceptor acila proporcionava o melhor rendimento de biodiesel, comparando as diferentes enzimas testadas. Após isso, o álcool selecionado foi utilizado em todos os experimentos seguintes.

Para a seleção do *combi-lipase*, utilizou-se um planejamento de mistura cúbico especial com 3 fatores e análises superficiais triangulares. A Tabela 1 apresenta o modelo simplex-centróide, utilizado neste estudo.

Tabela 1. Planejamento de mistura

Experimento	TLL	CALB	RML	Rendimento (%)
1	1	0	0	74,52
2	0	1	0	61,27
3	0	0	1	77,43
4	0,5	0,5	0	77,52
5	0,5	0	0,5	74,02
6	0	0,5	0,5	43,21
7	0,33	0,33	0,33	81,46
8	0,33	0,33	0,33	85,65
9	0,33	0,33	0,33	83,10

Com o melhor resultado do planejamento de misturas, realizou-se novas reações de transesterificação com o intuito de testar a ação de diferentes solventes no rendimento da reação. Para isto, adicionou-se 1 mL de solvente na mistura óleo e álcool, nas mesmas condições dos experimentos anteriores. Os solventes testados foram terc butanol, diclorometano, heptano, hexano, acetonitrila, isoctano e ciclohexano. Também foi realizada uma reação controle, sem a adição de solventes.

Por fim, realizou-se um estudo de cinética da transesterificação, utilizando o *combi-lipase*, etanol como aceptor acila, sem solvente orgânico na reação.

3 - Resultados e Discussão

Através dos ensaios realizados com metanol e etanol, observou-se que o etanol foi o melhor álcool para a reação de transesterificação para as três enzimas estudadas individualmente, chegando a rendimentos superiores a 90 % quando comparados com as reações com metanol. A nível de Brasil, este é um resultado atrativo, pois além do etanol ser menos tóxico e renovável, apresenta produção consolidada no país¹⁰.

A partir do planejamento de misturas, foi possível observar que o *combi-lipase* apresentou rendimento superior comparado as demais reações em que se utilizou as enzimas individualmente. Isto pode ser explicado, ao fato destas enzimas apresentarem diferente especificidade pelo substrato, logo, complementam-se, aumentando o rendimento da reação. As lipases TLL e RML são Lipases 1,3 específicas, que catalisam a liberação de ácidos graxos especificamente das posições *sn-1* e *sn-3* dos acilgliceróis, enquanto a CALB é uma lipase não específica que catalisa a hidrólise de triacilgliceróis para ácidos graxos livres e glicerol, de modo aleatório¹¹. Os resultados do planejamento de misturas esta apresentado na Tabela 1 e representado graficamente na Figura 1.

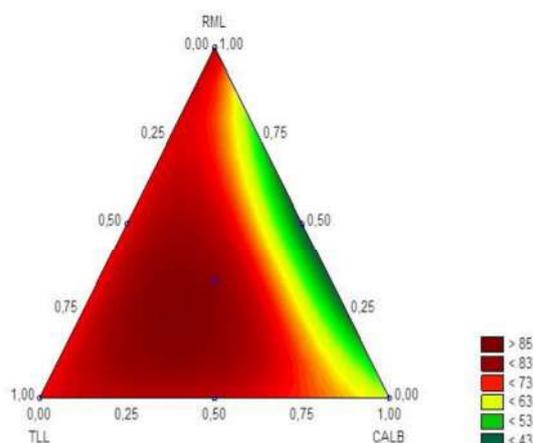


Figura 1. Superfície triangular para o planejamento de misturas.

Por meio do planejamento de mistura obteve-se a composição ideal de lipases para obtenção do melhor rendimento para a reação de transesterificação com óleo de soja residual, sendo esta 21,5 % de CALB, 57 % de TLL e 21,5 % de RML.

A partir deste *combi-lipase*, testou-se o efeito da adição de diferentes solventes na reação, com o intuito de reduzir a viscosidade do meio reacional, melhorando sua homogeneidade. Contudo, a reação controle, sem adição de solvente apresentou melhores resultados, sendo então a mais indicada para o processo. Apesar das vantagens citadas na utilização de solventes, estes podem afetar negativamente o desempenho da enzima, além de necessitarem ser removidos ao fim da reação, aumentando os custos operacionais¹².

O estudo cinético realizado para a reação de transesterificação utilizando o *combi-lipase* está representado na Figura 2.

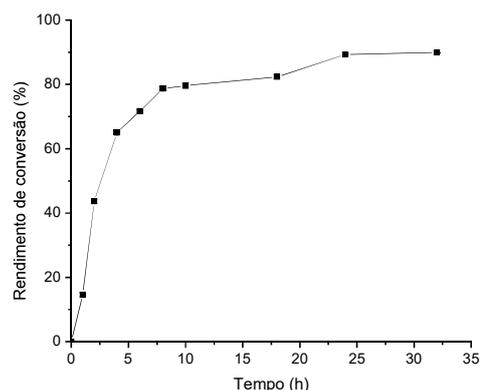


Figura 2. Cinética da reação para o *combi-lipase*.

Através deste estudo, onde foram avaliados tempos de reação de até 32 horas, pode-se observar que o rendimento máximo da reação foi de 89 %, mantendo-se constante a partir de 24 horas. Por meio desta cinética também foi possível constatar que produtividade máxima ocorreu nas primeiras 8 horas do processo e que após este tempo o aumento no rendimento foi inferior a 10 %.

4 – Conclusões

Neste estudo, foi possível obter um *combi lipase* para a síntese de biodiesel, o qual apresentou rendimentos superiores a utilização da enzima individualmente. Constatou-se também que o etanol foi o melhor álcool para a reação de transesterificação e a presença de solventes não proporcionou melhores rendimentos ao processo. Através da cinética da reação pode-se observar rendimento de 89 %, confirmando que a transesterificação enzimática utilizando o conceito *combi-lipase* é uma alternativa promissora para a síntese de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq, à UFRGS e ao DEQUI.

6 - Bibliografia

- Issariyakul T, Dalai AK.; *Renew Sust Energ Rev*, **2014**, 31.
- Diya'uddeen B. H. *et al.*; *Process Saf. Environ. Prot.*, **2012**, 90.
- A. Demirbas; *Energy Conv. Manag* **2009**, 50.
- Gutierrez-Arnillas, E. *et al.*; *Renew. Energ.*, **2016**, 98.
- Abd-Alla, M.H. *et al.*; *Fuel*, **2015**, 160.
- Zheng Y, *et al.*; *World J Microbiol Biotechnol* **2009**, 6.
- Gog, A. *et al.*; *Renew. Energ.*, **2012**, 39.
- Secundo, F.; *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 15.
- Alves JS, *et al.*; *RSC Adv* **2014**, 4.
- Banković-ilić, I. B. *et al.*; *Renew. and Sust. Energ Rev.*, **2012**, 16, 6.
- Valverde, L. M. *et al.*; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2013**, 115, 9.
- Frauenfelder, H. *et al.*; *Proc. Natl. Acad. Sci.*; **2009**, 106.