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)
Fergunson 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
Fergunson 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 Matiolli
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

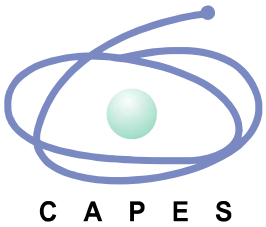
BRASIL
GOVERNO FEDERAL

UFLA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS

UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

APOIO

CNPq


CAPES

Finep
INOVAÇÃO E PESQUISA

FAPEMIG

FAPERN

APROBIO
Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil

olea

TECNINT
Indústria de Equipamentos

ABIOVE

Ubrabio
União Brasileira do Biodiesel
e Bioquerosene

Embrapa

INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA
INT

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

TRABALHOS CIENTÍFICOS APROVADOS

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

Investigação do uso de magnetita (Fe_3O_4) como catalisador em reações de esterificação em processo catalítico heterogêneo

Tailor Machado Peruzzolo (CEPESQ/UFPR, peruzzolo86@gmail.com), Shirley Nakagaki (Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, shirleyn@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (CEPESQ/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br)

Palavras Chave: biodiesel, esterificação, catálise heterogênea, magnetita

1 - Introdução

Investimentos na diversificação da matriz energética abrangem globalmente a busca por fontes preferencialmente renováveis e mais baratas, devido a aspectos econômicos e ambientais. Nesse contexto, o biodiesel sendo um combustível alternativo e renovável, surge como alternativa viável para contribuir e atender a demanda da energia mundial[1]. Para tal, reações químicas catalíticas vêm sendo estudadas em distintas rotas de síntese, como forma de obtenção de bicombustíveis com altas taxas de conversão e minimização de custos[2]. Nessa área a catálise heterogênea além de poder levar a obtenção de produtos com maior grau de pureza, facilidade de regeneração e reutilização do catalisador, oferece a possibilidade de maior versatilidade para adaptações em diferentes equipamentos ou sistemas reativos e assim contribuir ainda mais na otimização dos processos e, consequentemente, deixando-os mais eficientes[3].

Nesse contexto, esse estudo apresenta os resultados iniciais referentes a preparação, caracterização e investigação do sólido Magnetita (Fe_3O_4) como uma possibilidade de catalisador de processos heterogêneos para reações de esterificação, uma vez que esse composto possui baixa solubilidade em álcoois e ácidos graxos e sua propriedade ácida pode levar a obtenção de ésteres de elevado grau de pureza em altas conversões. Além disso, a principal vantagem do emprego desse sólido como espécie catalítica é a sua propriedade magnética que possibilita sua total recuperação do meio de reação após cada uso somente pela aproximação de um campo magnético externo, permitindo o estudo e o desenvolvimento de processos mais enxutos, dispensando etapas adicionais como filtração e centrifugação e assim possibilitando uma real economia do processo e futuros estudos em escala[2].

2 - Material e Métodos

A síntese do sólido de magnetita (Fe_3O_4) foi realizada pelo método da co-precipitação empregando os cloretos férrico e ferroso, segundo metodologia amplamente divulgada na literatura e já utilizada pelo Laboratório de Bioinorgânica e Catálise da UFPR[4,5,6].

Em um erlenmeyer de 500 mL foi adicionado 20 mL de uma solução aquosa de $FeCl_3 \bullet 6H_2O$ (1,0 mol L^{-1}) e 5 mL de uma solução de $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ (2,0 mol L^{-1}) dissolvido em ácido clorídrico (2,0 mol L^{-1}). A essa mistura foi adicionado 250 mL de uma solução de amônia aquosa (0,7 mol L^{-1}) sob agitação mecânica constante por 30 minutos. O sólido resultante foi lavado com água desionizada até pH neutro, sendo em seguida lavado também com etanol. Após isso o sólido foi seco em estufa a 90 °C. Foi obtido aproximadamente 3 g de sólido seco o qual foi armazenado em frasco plástico e em temperatura ambiente.

O sólido obtido foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A atividade catalítica do sólido de magnetita foi avaliada incialmente frente à reação de esterificação do ácido olêico, sob condições solvotérmicas de metanol e seguindo a razão molar metanol/ácido olêico de 12:01 e massa de catalisador de 10% em relação a massa de ácido graxo a 120 °C sob pressão constante por 6 horas. As reações catalíticas foram realizadas em ao menos triplicata. A solução resultante da reação foi separada do sólido catalisador (pela aproximação de um imã) e em seguida foi levada a rotaevaporador a 55°C e sob uma pressão reduzida para a remoção do álcool remanescente. O teor de acidez remanescente foi avaliado (o índice de acidez) pelo método Ca-5a-40 proposto pela AOCS[7], para a avaliação indireta do grau de conversão do ácido olêico ao respectivo éster oleato de metila.

3 - Resultados e Discussão

Na preparação do sólido de magnetita o primeiro e principal indício de formação do composto magnético é percebido ao aproximar-se um imã ao meio de reação contendo o sólido formado que, após seco e triturado, é fortemente atraído pelo campo magnético.

O sólido foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e o espectro resultante mostrado na Figura 2, onde observa-se uma banda alargada na região de 580 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração de estiramento da ligação ν(Fe-O), além das bandas na região de 3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} que são características das vibrações dos grupos O-H, oriundas da presença de moléculas de água adsorvidas na superfície do material[6,8], a presença de tais bandas sugerem que o sólido magnético esperado foi obtido.

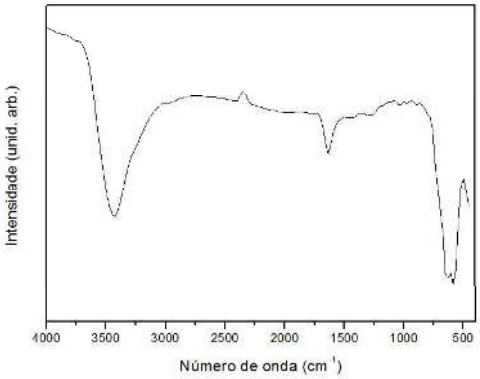


Figura 1: Espectros de FTIR do sólido de magnetita.

O sólido também foi analisado por difração de raios X de pó (DRX). O difratograma (Figura 3) apresenta perfil típico para este óxido de ferro, mostrando a presença de 6 picos na região entre 30-70 graus em valores de 2Θ[5].

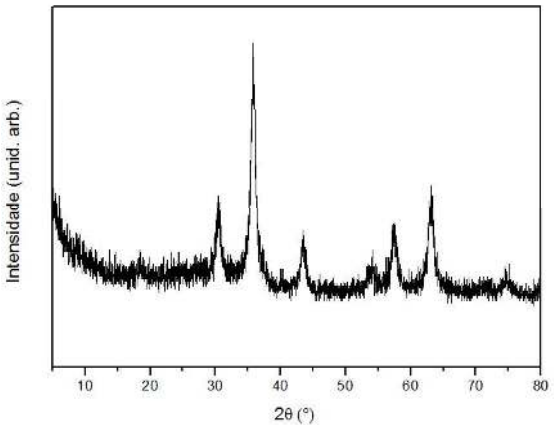


Figura 2: Difratograma de raios X de pó para o sólido de magnetita.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4) apresenta aglomerados de partículas, sendo algumas esféricas e algumas no formato de placas, sugerindo que não existe uma morfologia predominante No material analisado.

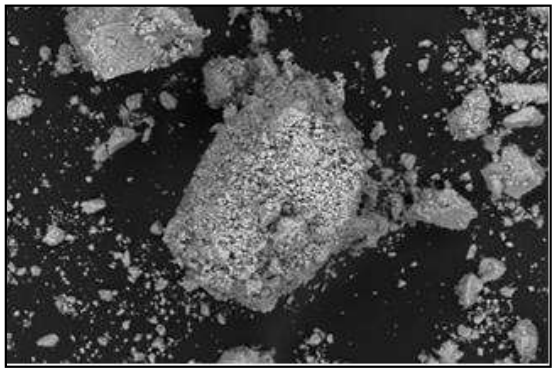


Figura 3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da magnetita.

O resultado médio de conversão do ácido olêico ao éster oleato de metila empregando o sólido de magnetita como catalisador no processo heterogêneo foi de 65 ± 2,0%. Embora não tenha sido ainda otimizada as condições de reação esses resultados preliminares são interessantes visto que não foi observada qualquer solubilização do catalisador ou qualquer parte desse no meio de reação. O catalisador pode ser recuperado facilmente, pela ação de um imã, sem que qualquer perda mássica fosse observada em todas as reações catalíticas realizadas. Experimentos de reuso do catalisador estão em andamento e se mostram muito promissores. O estudo e a idealização de condições para a exploração do potencial catalítico do material em escala será realizado futuramente.

4 – Conclusões

O sólido de magnetita foi preparado e caracterizado por diferentes técnicas e posteriormente foi investigado como catalisador de fase heterogênea em reações de esterificação de ácidos graxos comerciais para produção de ésteres metílicos em condições ainda preliminares de reação.

Nessas condições o catalisador mostrou resultados catalíticos razoáveis e passíveis de recuperação e reuso. Estes resultados são promissores visto que os valores de conversão podem ainda ser otimizados por meio da investigação de melhores condições de reação via planejamento experimental e principalmente pela característica magnética que possibilita a retirada do catalisador do meio de reação via emprego de um campo magnético externo, o que dispensa muitas outras etapas como centrifugação e filtração, facilidade que tornam o processo mais econômico e muito interessante para ser utilizado comercialmente em grande escala.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do Paraná, ao centro de Microscopia Eletrônica - UFPR, a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

6 - Bibliografia

[1] Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S.; *Biodiesel Production Technologies*. Revista Virtual de Quimica, v. 3, n. 5, p. 385–405, **2011**.

[2] Santos, V. C.; Wilson, K.; Lee, A. F.; Nakagaki, S.; *Physicochemical properties of WOx/ZrO2 catalysts for palmitic acid esterification*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 162, p. 75–84, **2015**. Elsevier B.V.

[3] Mittelbach, M.; Remschmidt, C.; *Biodiesel the Comprehensive Handbook*. 2nd Edition. Vienna: Paperback, **2005**.

[4] Philipse, A. P.; van Bruggen, M. P. B.; Pathmamanoharan, C.; Langmuir 10 (1994) 92.

[5] Wang, H.; Song, Y.; Wang, Z.; Medforth, C. J.; Miller, J. E.; Evans, L.; Li, P.; Shelnutt, J. A.; *Chem. Mater*. 20 (**2008**) 7434-7439.

[6] Ucoski, G. M.; Nunes, F. S.; Freitas-Silva, G.; Idemori, S Y. M.; Nakagaki, S.; *Appl. Catal*. A 459 (**2013**) 121-130.

[7] AOCS, *Official Methodos and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society*, Champaing, Illinois, 5ª ed. **1998**.

[8] Nakamoto, K.; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, (**1970**.)