

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.



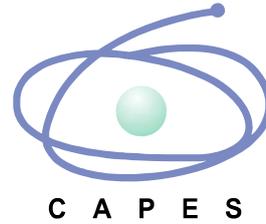
REALIZAÇÃO

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

Aplicação de sistema catalítico metal/celulose carboxilada para obtenção de biodiesel de soja via catálise heterogênea ácida

Marcelo Rodrigues Santos (IQ-UnB, marcelotigre@gmail.com), Marina Guedes Valerio (IQ-UnB, guedes.marina10@gmail.com) Guilherme Bandeira Candido Martins (IQ-UnB, bandeira007@gmail.com), Renata Rodrigues Sucupira (IQ-UnB, sucupirarr@gmail.com), Paulo Anselmo Ziani Suarez (IQ-UnB, psuarez@unb.br)

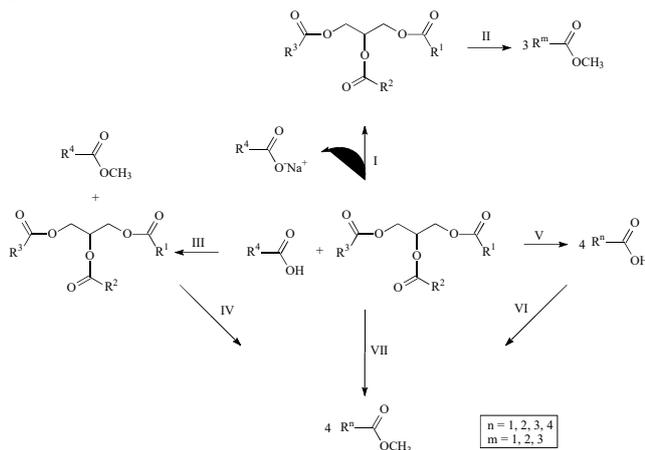
Palavras Chave: celulose modificada, óleo de soja, biodiesel, estanho

1 - Introdução

Para minimizar o impacto ambiental ocasionado pelo modelo de sociedade atual, principalmente no âmbito energético, é recorrido ao uso de diversas matérias primas renováveis. O objetivo desta do uso destas matérias primas é substituir, parcialmente, o uso de derivados do petróleo, a fim de reduzir os impactos ambientais. Dentre os estudos envolvendo estas matérias primas, se tem o biodiesel como expoente, o qual é derivado de óleos e gorduras naturais e tem o intuito de substituir parcialmente o uso de óleo diesel, principalmente no Brasil.

Biodiesel é definido como uma mistura de monoalquil ésteres de ácidos graxos (preferencialmente derivados dos álcoois metanol e etanol). No Brasil, a indústria de biodiesel utiliza o processo de transesterificação de óleos ou gorduras vegetais e/ou animais, utilizando como catalisador alcóxidos de sódio ou potássio, caracterizado por ser uma processo catalítico alcalino homogêneo.^{1,2} Entretanto este processo adotado pela indústria brasileira possui um elevado custo, em função da requisição de uma matéria prima graxa refinada, principalmente isenta de ácidos graxos livres para evitar reações de saponificação.

Considerando o uso de uma matéria prima graxa bruta, sem o custo do processo de refino, outros processos podem ser propostos, como se pode observar no Esquema 1.



Esquema 1. Possíveis rotas para obtenção de biodiesel a partir de óleos ou gorduras brutas

De acordo com o Esquema 1, observa-se o processo industrial utilizado nas etapas I e II, a qual correspondem respectivamente ao refino (remoção do ácido graxo na forma de sabão) seguido da transesterificação dos triacilglicerídeos respectivamente. Para resolver o impasse da presença dos ácidos graxos, é proposto o uso das outras rotas, valendo-se do uso de catalisadores ácidos

heterogêneos de Lewis ou Bronsted.³ O uso destes materiais como catalisadores no processo de obtenção de biodiesel elimina a corrosão que ácidos minerais poderiam causar nos reatores. O uso de catalisadores ácidos heterogêneos permite a obtenção do biodiesel a partir dos óleos brutos, por meio de reações de esterificação seguidos de transesterificação (Esquema 1, passo II e IV), assim como pela hidrólise seguida de esterificação (Esquema 1, passo V e VI).

Diversos são os catalisadores ácidos heterogêneos propostos na literatura, entretanto, visando o cenário sustentável, catalisadores a base de celulose modifica estão ganhando notoriedade. A celulose é um biopolímero insolúvel em aquoso e alcoólico. Sua oxidação seletiva para formação de grupos carboxilatos permite a associação a metais que atuam como ácidos de Lewis,^{4,5} como por exemplo o estanho, um já conhecido catalisador em reações da oleoquímica.⁶

Neste cenário objetiva-se utilizar a celulose monocarboxilada dopada com íons Sn^{2+} , aplicando em reações de hidrólise, esterificação e transesterificação de óleo de soja.

2 - Material e Métodos

A celulose microcristalina foi utilizada como material de partida e submetida à reação de oxidação seletiva conforme método já descrito na literatura.⁵ O material obtido foi denominado como NaCC. Posteriormente este material foi submetido a uma troca iônica com SnCl_2 , de modo a gerar o material SnCC. Os materiais celulósicos foram caracterizados pelas técnicas de IV-TF, TG e EDX.

Para a reação de hidrólise foram adicionados a um reator Parr, 20 g de óleo de soja, 80 mL de água destilada e 200 mg de SnCC. A mistura foi colocada sob agitação mecânica de 500 rpm, na temperatura de 170 °C por 24 h.

Para a reação de esterificação foram adicionados a um reator Parr, 20 g de ácidos graxos de soja obtidos na etapa anterior, 60 mL de metanol e 200 mg de SnCC. A mistura foi colocada sob agitação mecânica de 500 rpm, na temperatura de 170 °C por 24 h.

Para a reação de Foram adicionados a um tubo Schlenk, 1 mL de óleo de soja, 1 mL de metanol e o 200 mg de SnCC. O tubo foi ambientado com gás argônio e selado. A reação procedeu em atmosfera inerte e sob agitação por 24 h.

O rendimento das reações foi determinado por HPLC, de acordo com metodologia já relatada.⁷

3 - Resultados e Discussão

Observa-se a presença do íon Sn^{2+} na estrutura do material carboxilado pelo deslocamento sofrido pela banda de $\text{C}=\text{O}$ de carboxilato do material NaCC, originalmente na região em torno de 1605 cm^{-1} , conforme o espectro de IV da Figura 1.

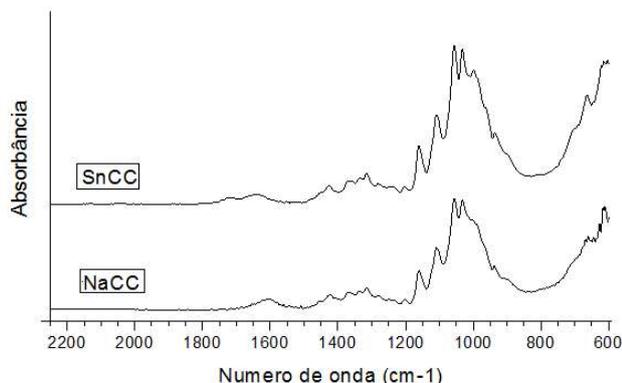


Figura 1. Espectro de infravermelho dos materiais celulósicos NaCC e SnCC.

As análises de EDX confirmam a presença de Sn na superfície do material sintetizado, em uma proporção de aproximadamente 5 % em massa, gerando uma razão Na/Sn de 30:1. A análise de TGs do material SnCC, indicam que o material possui uma estabilidade térmica até aproximadamente $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, em que temperaturas acima, já é possível observar a decomposição da matriz celulósica, sendo possível utilizar este material em reações utilizando temperaturas abaixo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem alterar o material celulósico.

Nas reações de transesterificação, utilizando o SnCC como catalisador, em que os rendimentos podem ser observados na Figura 2, pode-se observar que o rendimento da reação necessita de um aumento de temperatura, chegando ao rendimento máximo em $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um valor de 52 % de rendimento. Temperaturas acima de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, afetam o rendimento de forma negativa, reduzindo-o, possivelmente em função da alteração dos materiais em temperaturas altas. Apesar das análises de TG dos catalisadores indicarem que os materiais não decompõem em temperaturas abaixo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, é possível que o meio reacional esteja interferindo na estabilidade do SnCC.

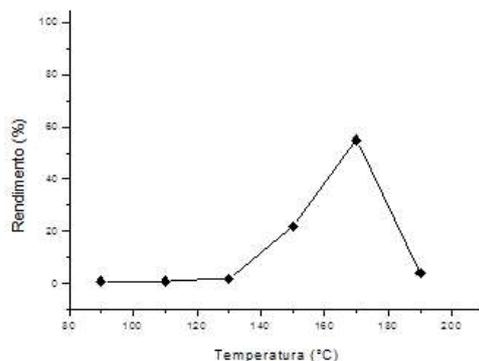


Figura 2. Rendimento de biodiesel em função da temperatura nas reações de transesterificação de óleo de soja refinado utilizando o SnCC como catalisador.

Nas reações de hidrólise e esterificação, realizadas com o catalisador SnCC, os rendimentos obtidos nas reações de hidrólise e esterificação foram, respectivamente, 93 % e 95 %. Apesar dos resultados promissores, estes ainda estão aquém de trabalhos já publicados sobre o assunto, utilizando catalisadores baseados em estanho em condições homogêneas e heterogêneas.^{6,8,9}

Foi observado que o material SnCC é bastante robusto, aguentando as diferentes condições reacionais, apresentando bons rendimentos.

4 – Conclusões

O catalisador SnCC mostrou bom desempenho frente à obtenção de biodiesel em diferentes condições reacionais, entretanto seu resultado está aquém quando comparado a outros sais de estanho reportados na literatura. É possível concluir que uma metodologia utilizando catalisadores obtidos a partir de matérias primas renováveis foi obtida, a qual apresentam excelentes rendimentos, de modo a contribuir para o avanço da química sustentável, agregando valor à biomassa, assim como gerando um estímulo para o uso de outros processos para a obtenção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento à pesquisa CAPES, CNPq e FAPDF.



6 - Bibliografia

- S. Al-Zuhair, K. V. Jayaraman, S. Krishnan, W-H.Chan, *J. Biochem.Eng.*, **2006**, 30, 212-217.
- A. C. Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. D. Pereira, J. B. De Andrade, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 1313-1330.
- P.A.Z. Suarez, A. L. F. Santos, J. P. Rodrigues, M. B. Alves, *Quim. Nova*, **2009**, 32, 768-775.
- de Souza, M. V. N.; *Quim. Nov.*, **2004**, 27, 287-292.
- Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A.; *Biomacromolecules*, **2007**, 8, 2485-2491.
- Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 2068-2071.
- Carvalho, M. S.; Mendonça, M. A.; Pinho, D. M. M.; Resck, I. S.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, 23, 763-769.
- Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 2068-2071.
- Abreu, F. R. , Lima, D. G. , Hamú, E. H. , Wolf, C. , Suarez, P. A. Z. , *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2004**, 209, 29-33.