

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.



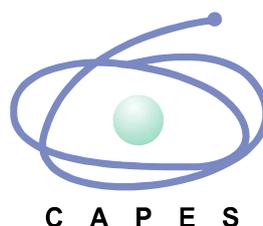
REALIZAÇÃO

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

Hidro-esterificação de óleo de soja catalisada por óxidos metálicos

Christian Gianfranco Valdivia Rodriguez, (IQ/UnB, chrisvalro@gmail.com), Helvia Nancy Fuhzer Lira (IQ/UnB, helvianancy@gmail.com), Paulo Anselmo Ziani Suarez (IQ/UnB, psuarez666@gmail.com).

Palavras Chave: hidro-esterificação, catálise heterogênea, óleo de soja, ácidos graxos de soja, biodiesel

1 - Introdução

Na comparação com os combustíveis derivados do petróleo (diesel e outros), o biodiesel possui significativas vantagens ambientais. Atualmente, a principal rota de produção de biodiesel é a transesterificação, porém existem outras metodologias de obtenção, como a hidrólise seguida de uma esterificação do óleo vegetal (hidro-esterificação), a qual produz ácidos graxos livres na primeira etapa e posteriormente na segunda etapa o biodiesel é obtido. Nesses processos é possível fazer uso de catalisadores heterogêneos, especificamente aqueles que possuem uma acidez de Lewis.

Catalisadores ácidos sólidos são mais viáveis economicamente do que os catalisadores homogêneos, devido às vantagens nas linhas de separação em processos de produção¹.

Neste trabalho, a hidrólise do óleo de soja foi realizada usando como catalisador a alumina dopada com estanho ((SnO₂)₂(Al₂O₃)₈) e alumina pura na esterificação, medindo diferentes parâmetros físico-químicos como densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez; variando o tempo de reação, quantidade de água e quantidade de catalisador, e diferentes temperaturas.

2 - Material e Métodos

Matéria prima e preparação de catalisadores

Como matéria prima, óleo de soja refinado foi obtido a partir de uma fonte comercial (Soja). Os ácidos graxos de soja foram obtidos pela saponificação com NaOH seguido de uma acidificação com HCl, e seco com MgSO₄. Na preparação dos catalisadores, diferentes sólidos foram preparados utilizando um método de co-precipitação adaptado a partir da literatura^{2,3}, usando-se cloreto de estanho (II) (SnCl₂), nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃), sulfato de magnésio (MgSO₄), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), metanol, etanol e gel de sílica, os quais foram obtidos a partir de uma fonte comercial (Aldrich).

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores após serem preparados foram caracterizados com espectroscopia de emissão, usando um Plasma Optical Emission Spectrometer Varian Liberdade RL Série II indutivamente acoplado (ICP-OES).

As áreas de superfície dos catalisadores foram obtidos pelo método BET utilizando o "Micromeritics" modelo de analisador PAEA-2010, e as isotermas através de adsorção de N₂ a 77,30 K.

A acidez da superfície do catalisador foi determinado pelo método de indicadores Hammett's^{4,5}.

Os espectros de infravermelho (DRIFT) e de Raman foram obtidos a partir das amostras em pó em um interferômetro Bruker Equinox 55.

Experimentos catalíticos

Hidrólise. Na hidrólise utilizou-se aproximadamente 20 g de óleo de soja, quantidades variáveis de água destilada e do catalisador ((SnO₂)₂(Al₂O₃)₈). As quantidades de água e o catalisador estão relacionados com óleo de soja numa razão molar por cento (Tab. 1).

Tabela 1. Quantidade de reagente usados na hidrólise, em diferentes tempos e temperaturas de reação.

Óleo de soja (g)	Água destilada (mol)	Catalisador (%)	Tempo de reação (h)	Temperatura de reação (K)
20			1	
			2	453
			3,5	473
			5	493
			12	
			24	

Esterificação. Na esterificação utilizou-se o 10 g de ácidos graxos de soja, diferentes quantidades metanol e etanol, assim como do catalisador escolhido (Al₂O₃), relacionadas em porcentagem molar (Tab. 2).

Tabela 2. Quantidade de reagente usados na esterificação, em diferentes tempos e temperaturas de reação.

Ácidos graxos de soja (g)	Álcool (met/et) (mol)	Catalisador (%)	Tempo de reação (h)	Temperatura de reação (K)
10			0,08	
			0,16	
			0,25	423
			0,5	453
			1,0	
			2,0	
			3,0	

As reações foram conduzidas num reator fechado sob temperatura desejada e agitação magnética durante o tempo estabelecido. O produto foi centrifugado a fim de separar as três fases formadas (líquida, oleosa e sólida). A densidade e viscosidade da fase oleosa recuperada foram determinadas com um equipamento digital portátil 35N densímetro DMA a 298 K na hidrólise e 293 K na esterificação, e com um viscosímetro tipo Ubbelohde imerso num banho termostático a 313 K, respectivamente. O índice de acidez foi medida por meio de titulação com

KOH dissolvido em metanol, com fenolftaleína como indicador, padronizada com biftalato de potássio.

Os rendimentos da reação foram calculados comparando a massa do biodiesel obtido com os ácidos graxos livres de soja, como com a massa inicial do óleo de soja.

3 - Resultados e Discussão

Nas reações de hidrólise é observado um comportamento similar nas três temperaturas escolhidas, ou seja, quanto maior a temperatura e/ou quantidade de catalisador, maior a conversão até chegar num patamar, no qual é observado que atinge o equilíbrio cinético. Também é observada a diminuição da densidade e a viscosidade ao aumentar a conversão. Podemos resaltar que foram obtidos rendimentos altos de 92 % em 30 h a 453 K, sob condições de 75 moles de água e 1,5 % de catalisador; assim como o rendimento de 86 % em 5 h a 493 K, a 75 mols de água e 0,5 % de catalisador. (Fig. 1).

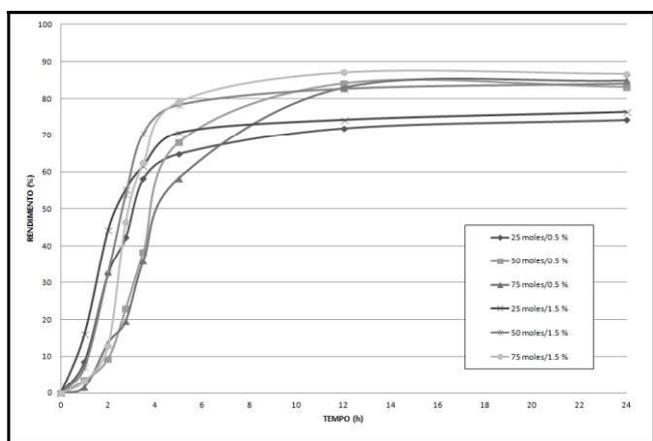


Figura 1. Variação no rendimento da hidrólise de óleo de soja em função de tempo de reação. As curvas mostram resultados para 25, 50 e 75 mols de água destilada a 473 K na presença de 0,5 e 1,5% $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

No caso da esterificação, quando a reação é conduzida com metanol e/ou etanol, se observa que alcança o equilíbrio cinético quando atinge 80 % de rendimento, e assim como na hidrólise, a densidade e a viscosidade diminuem enquanto o rendimento aumenta (Fig. 2 e 3).

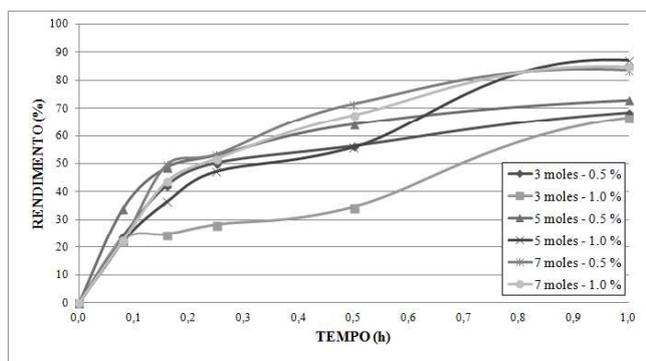


Figura 2. Variação no rendimento da esterificação de ácidos graxos de soja em função de tempo de reação. As curvas mostram resultados para 3, 5 e 7 mols de metanol a 453 K na presença de 0.5 e 1.0 % de catalisador (Al_2O_3) .

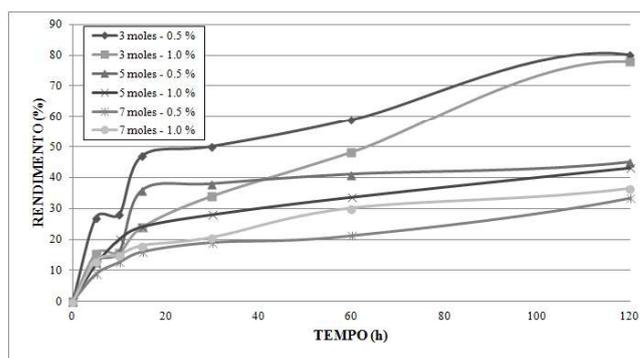


Figura 3. Variação no rendimento da esterificação de ácidos graxos de soja em função de tempo de reação. As curvas mostram resultados para 3, 5 e 7 mols de Etanol a 453 K na presença de 0.5 e 1.0 % de catalisador (Al_2O_3) .

4 – Conclusões

A utilização de óxidos metálicos como $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$ e (Al_2O_3) em reações de hidrólise e esterificação, respectivamente, apresentam uma elevada atividade catalítica, destacando os elevados rendimentos obtidos, apesar dos tempos de reação ligeiramente superiores.

As interações moleculares nos produtos dependem diretamente das propriedades físico-químicas estudadas neste trabalho, pois, como comprovado, depende apenas do rendimento obtido. Estas interações moleculares podem ser muito mais apreciadas na hidrólise, provavelmente devido à variedade de produtos intermediários que altera essencialmente os valores de densidade e viscosidade.

5 – Agradecimentos

Os autores são gratos a MCTIC, FAP-DF, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. Os autores gostariam também de agradecer ao CNPq pelas bolsas de pesquisa.

6 - Bibliografia

- Satyarthi, J.K.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; Applied Catalysis A: General; **2011**; 391; 427–435.
- Marion, M.C.; Garbowski, E.; Primet, M.; Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions; **1991**; 11; 87; 1795–1800.
- Abreu, F.R.; Alves, M.B.; Macêdo, C.C.S.; Zara, L.F.; Suarez, P.A.Z.; Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical; **2005**; 227; 263–267.
- Hammett, L.P.; Deyrup, A.J.; **1932**; Journal of the American Society; 54; 2721.
- Kijenski, J.; Baiker, A.; **1989**; Catalysis Today; 5; 1–120.