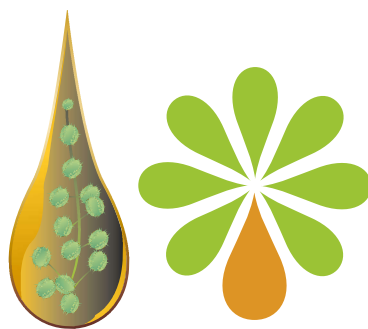


ISBN 978-85-65615-02-0



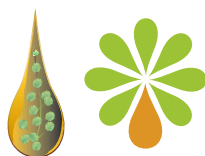
6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

BIODIESEL: 10 ANOS DE PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO NO BRASIL



VOLUME 2

ANAIS - ARTIGOS CIENTÍFICOS
2016



6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9º 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 Matioli
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.



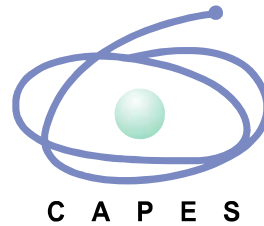
REALIZAÇÃO

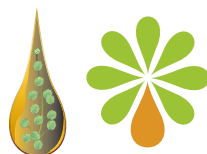
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

MINISTÉRIO DA
**CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES**



APOIO





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

TRABALHOS CIENTÍFICOS APROVADOS

Óxido de zinco dopado com alumínio para produção de biodiesel

Maria de Fátima Pereira (LACOM/UFPB, jgmf22@hotmail.com), Laís Chantele de Lima (LACOM/UFPB, laischantele@hotmail.com), Antonio Gouveia de Souza (LACOM/UFPB, agouveia@quimica.ufpb.br), Maria Gardennia da Fonseca (LACOM/UFPB, mgardennia@quimica.ufpb.br), Liliana de Fátima Lira de Pontes (LACOM/UFPB, liliana.lira@gmail.com), Ary da Silva Maia (LACOM/UFPB, arymaia@quimica.ufpb.br), Ieda Maria Garcia dos Santos (LACOM/UFPB, ieda@quimica.ufpb.br)

Palavras Chave: ZnO:Al, catálise heterogênea, óleo de algodão, cinética química, transesterificação

1 - Introdução

Diversos sólidos têm sido propostos para a síntese de biodiesel por catálise heterogênea e o desempenho destes materiais está diretamente ligado à natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nas suas estruturas. A atividade catalítica de sólidos que possuam sítios básicos de Lewis está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico. Já os catalisadores ácidos de Lewis, são capazes de interagir com o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions.¹

Óxido de zinco, devido ao seu caráter anfótero, pode atuar tanto como ácido quanto como base de Lewis, motivo pelo qual tem sido estudado como possível catalisador nas reações de transesterificação. Na forma estrutural wurtzita, este óxido apresenta uma estrutura relativamente aberta, o que torna relativamente fácil a incorporação de dopantes M^{3+} em seu reticulado, que podem alterar suas propriedades elétricas e ópticas uma vez que o cátion trivalente entra na estrutura do óxido substituindo Zn^{2+} e, por consequência, produz uma carga adicional na banda de condução, melhorando sua condutividade e, possivelmente, seu caráter básico.^{2,3}

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo o uso de ZnO dopado com Al^{3+} para obtenção do biodiesel.

2 - Material e Métodos

Pós de óxido de zinco puro (ZnO) e de óxido de zinco dopado com 5% de Al^{3+} (ZNAL) foram obtidos pelo método Pechini utilizando $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ como precursores. A caracterização foi realizada através de DRX, Raman, FTIR e UV-Vis, tendo a estequiometria confirmada por FRX. O caráter ácido/base dos catalisadores foi avaliada medindo-se a variação do pH de uma suspensão após inserção dos catalisadores (ZnO ou ZNAL) em soluções $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl ou de KOH.

Utilizando um planejamento fatorial 2^3 , ZnO e ZNAL foram testados como catalisadores na transesterificação etanólica do óleo de algodão em temperaturas de 130 e 200 °C, relações álcool/óleo 6:1 e 12:1 e 3% (m/m em relação ao óleo) de catalisador. As reações ocorreram em reator Parr com tempo de 4 horas e rotação de 600 rpm. As espectroscopias RMN 1H e ^{13}C foram utilizadas para caracterizar e avaliar o teor de ésteres etílicos produzidos nas transesterificações.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados do estudo de caracterização por DRX (Figura 1) e UV-Vis (Figura 2), indicaram que Al^{3+} encontra-se incorporado à rede cristalina do ZnO, sem a presença de fases secundárias, levando a uma pequena redução no valor de *band gap*.

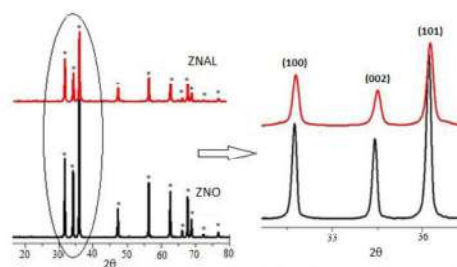


Figura 1. Difratogramas do ZnO e ZNAL calcinados a 800 °C e ampliados na região entre 30–38°.

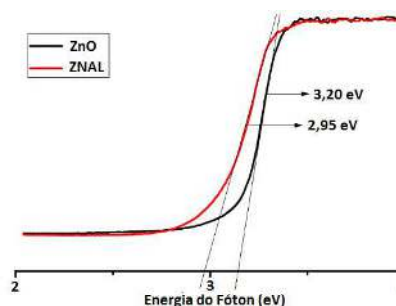


Figura 2. Espectros UV-Vis para ZnO e ZNAL calcinados na temperatura de 800 °C

Testes de variação de pH (Figura 3) com os óxidos em meio ácido e básico indicaram que ZNAL apresenta um caráter básico predomina, sendo muito maior do que do ZnO.

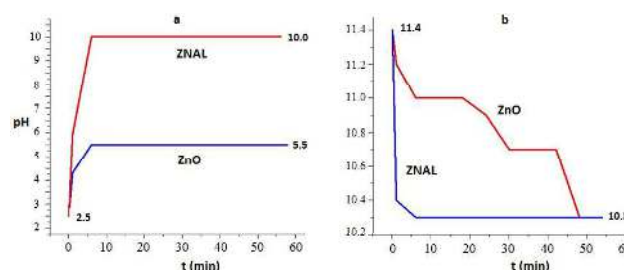


Figura 3. Variação do pH para ZnO e ZNAL em meios ácido (a) e básico (b)

A adição de 5% de Al^{3+} à rede cristalina do ZnO aumentou significativamente o potencial catalítico do óxido, especialmente em temperaturas mais baixas e/ou tempos menores, chegando a um índice de conversão superior a 81% a $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e maior que 94% a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4). Observa-se, portanto, que o maior caráter básico do ZNAL tem influência significativa no processo catalítico.

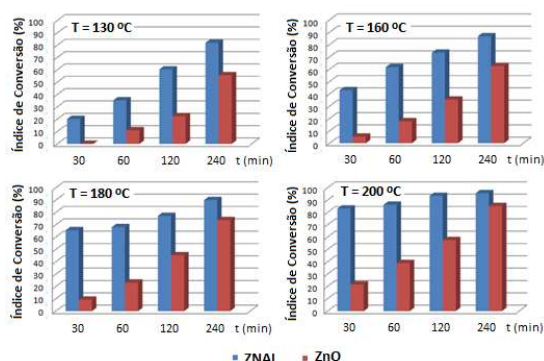


Figura 4. Índices de conversão para as transesterificações catalisadas por ZnO e ZNAL na relação etanol/óleo = 12:1 em diferentes intervalos de tempo e temperatura.

Os resultados analisados pelo planejamento fatorial indicaram que o tipo de catalisador e a temperatura foram os fatores mais determinantes nos índices de conversão (Figura 5).

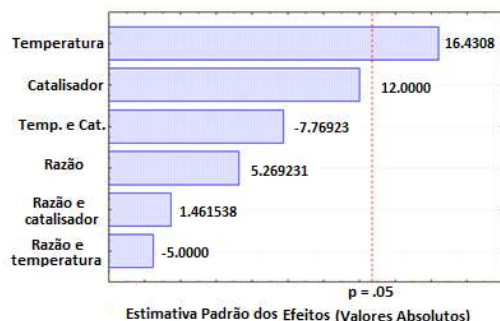


Figura 5. Principais fatores de influência nos índices de conversão pelo gráfico de Pareto. A linha vertical tracejada define 95% do intervalo de confiança.

Através de um estudo cinético utilizando temperaturas de 130, 160, 180 e 200 °C e tempos reacionais de 30, 60, 120 e 240 minutos, observou-se que as reações catalisadas por ZnO tiveram um comportamento linear de índice de conversão, enquanto que, as catalisadas por ZNAL chegaram a índices superiores a 80% de conversão em apenas 30 minutos quando $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Também foi possível observar que as transesterificações etanólicas do óleo de algodão catalisadas por ZnO foram influenciadas pela transferência de massa, abaixo de 120 minutos de reação. Para as etanólises catalisadas por ZNAL observou-se um comportamento de 1ª ordem quando $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de 2ª ordem nas demais temperaturas.

Tabela 1. Valores cinéticos observados para as etanólises catalisadas por ZNAL.

Temperatura (°C)	k (mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Ordem de Reação
130	0,0072	0,99941	1ª
160	0,0440	0,99707	2ª
180	0,0597	0,98496	2ª
200	0,1630	0,97921	2ª

4 – Conclusões

Através da avaliação dos teores de ésteres por RMN prótonico observou-se que ZnO dopado com 5% de Al^{3+} mostrou-se bem mais eficiente na transesterificação etanólica do óleo de algodão do que o óxido de zinco puro. Quando $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, numa relação álcool/óleo = 6, enquanto a conversão com ZnO puro foi de 48,63%, com ZnO dopado chegou-se a 73,8%. Nesta mesma temperatura, dobrando-se o valor da relação álcool/óleo, enquanto ZnO puro converte 55,6%, ZnO dopado converte 81,9%. Nas transesterificações a 200 °C a mesma tendência foi observada.

O estudo do planejamento fatorial para as reações de transesterificação indicou a temperatura como principal fator de influência nos índices de conversão e o tipo de catalisador como segundo fator. Tal resultado corrobora a observação de que a adição de 5% de Al^{3+} na rede cristalina do ZnO potencializou significativamente sua aplicação como catalisador na transesterificação etanólica do óleo de algodão, devido ao aumento do caráter básico.

A avaliação cinética das transesterificações indicou que, para as reações catalisadas por ZNAL, observou-se uma obediência à lei de 1ª ordem a 130 °C, porém nas demais temperaturas predominou a lei de 2ª ordem, provavelmente pelo direcionamento do mecanismo básico, que é provocado pelo deslocamento de carga negativa para a banda de condução do óxido com a adição de Al^{3+} na estrutura, aumentando seu caráter básico. Com ZnO foi observada uma mudança de mecanismo a partir dos 120 minutos em todas as temperaturas estudadas. Possivelmente, entre 0 a 120 minutos, o processo foi governado pela etapa de transferência de massa.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao financiamento recebido pela FINEP/MCTIC, convenio 01.13.0155.00 e CT-PETRO/CNPq/MCTIC, Proj. 406857/2013-5.

6 - Bibliografia

- Cordeiro, C.S.; da Silva, F.R.; Wypych, F.; Ramos, L.P., *Quim. Nova* 34(3) (2011) 477-486.
- Sernelius, B.E.; Berggren, K.F.; Jin, Z.-C.; Hamberg, I.; Granqvist, C.G., *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10244-10248.
- Zhang, Z.; Bao, C.; Ma, S.; Hou, S., Effect of crystallinity of ZnO buffer layer on the properties of epitaxial (ZnO:Al)/(ZnO:Ga) bi-layer films deposited on c-sapphire substrate, *Appl. Surface Sci.* 257 (2011) 7893-7899.