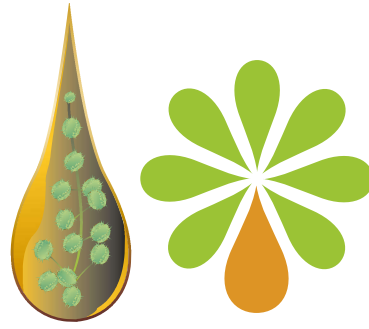


ISBN 978-85-65615-02-0

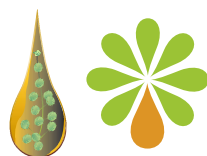


6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel  
9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

# 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.



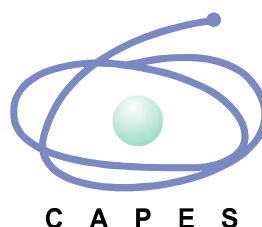
REALIZAÇÃO

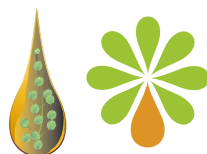
SECRETARIA DE  
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO  
E INOVAÇÃO**

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

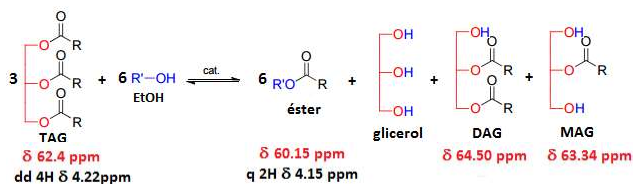
## Análise termogravimétrica como instrumento para avaliação de produtos parcialmente convertidos na transesterificação do óleo de algodão

Maria de Fátima Pereira (LACOM/UFPB, jgfm22@hotmail.com), Ana Rosa da Silva Neta (LACOM/UFPB, ana.rosa\_silva@hotmail.com), Maria Gardennia da Fonseca (LACOM/UFPB, mgardennia@quimica.ufpb.br), Antonio Gouveia de Souza (LACOM/UFPB, agouveia@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:** Catálise heterogênea, transesterificação, índice de conversão, termogravimetria

### 1 - Introdução

Biodiesel é um biocombustível formado de álcool ésteres (AE) derivados de ácidos carboxílicos de cadeia longa. É obtido industrialmente a partir de reações de transesterificação. Na transesterificação de óleos vegetais, moléculas de triacilglicerídeos reagem com álcoois, geralmente de cadeia curta, na presença de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol.<sup>1</sup> Estas reações ocorrem em três etapas consecutivas de modo que triacilglicerídeos (TAGs) são convertidos em ésteres de ácidos graxos (R'COOR) e glicerol (GL) através da troca de íons alcóxidos. Deste modo, entre os produtos, podem ser encontrados monoacilglicerídeos (MAG) e/ou diacilglicerídeos (DAG) de acordo com a o esquema descrito na Figura 1.



**Figura 1.** Esquema geral para a transesterificação etanólica parcial de TAGs com os principais sinais de RMN <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H

Métodos espectroscópicos como RMN <sup>1</sup>H têm sido bastante utilizados como forma de avaliar os índices de conversão dessas reações.<sup>2</sup> Por outro lado, RMN <sup>13</sup>C é uma potente ferramenta para identificar os produtos parcialmente convertidos.<sup>3</sup> Entretanto, esta técnica de análise tem alto custo e não quantifica tais produtos. Desse modo, a utilização da análise termogravimétrica pode indicar e quantificar a presença de produtos parcialmente convertidos que se encontram misturados ao produto final.

No presente trabalho, biodiesel contendo diferentes teores de MAG, DAG e TAG foram obtidos por catálise heterogênea e caracterizados por RMN <sup>13</sup>C bem como quantificados por análise termogravimétrica, comparando-se os resultados de modo a buscar regiões específicas de perda de massa para cada composto.

### 2 - Material e Métodos

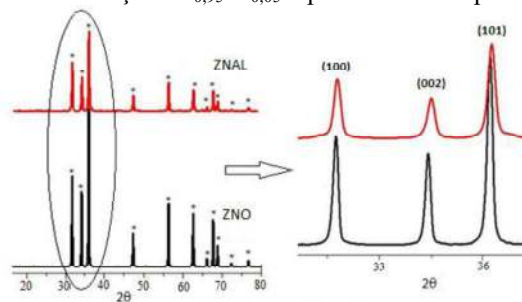
Óxido de zinco puro (ZnO) e dopado com 5% de Al<sup>3+</sup> (ZNAL) foram obtidos pelo método Pechini, tendo como precursores Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, caracterizados por DRX bem como quantificados por FRX.

ZnO e ZNAL foram utilizados como catalisadores na transesterificação etanólica do óleo de algodão (3% m/m em relação ao óleo) nas temperaturas de 130 e 200 °C, relação etanol/óleo = 6:1 e 12:1. O tempo reacional foi de 4 horas para todos os testes catalíticos.

Os índices de conversão foram determinados por RMN <sup>1</sup>H utilizando-se a equação de Silva<sup>4</sup>. Medidas da viscosidade cinemática também foram feitas para os biodieseis e o óleo de algodão. Os ésteres alquílicos (EA) bem como possíveis produtos intermediários como MAG e/ou DAG foram identificados por RMN <sup>13</sup>C. Curvas termogravimétricas foram obtidas em atmosfera de ar sintético com rampa de aquecimento de 10 °C/min em um intervalo de temperatura entre 25–500 °C tanto para o óleo de algodão como para cada produto final.

### 3 - Resultados e Discussão

Os resultados do estudo de caracterização por DRX não mostraram fase secundária para ZNAL, indicando que Al<sup>3+</sup> encontra-se incorporado à rede cristalina do ZnO. Análises por FRX utilizadas para quantificar os óxidos indicaram a relação Zn<sub>0,95</sub>Al<sub>0,05</sub>O para o óxido dopado.



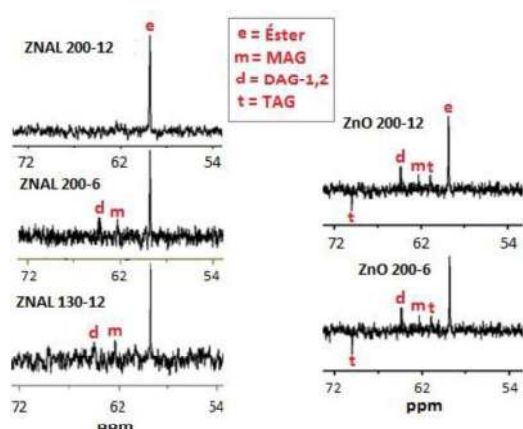
**Figura 2.** Difratogramas do ZnO e ZNAL calcinados a 800 °C e ampliados na região entre 30–38°.

Os índices de conversão calculados por RMN <sup>1</sup>H bem como as medidas das viscosidades cinemáticas encontram-se na Tabela 1. Observa-se conversões bastante variadas dependendo das condições de síntese – tipo de catalisador, temperatura, relação álcool:óleo. Na Figura 2, encontram-se os espectros RMN <sup>13</sup>C para as reações catalisadas por ZNAL e ZnO com T = 200 e 130 °C e relações EtOH/óleo = 12:1 e 6:1.

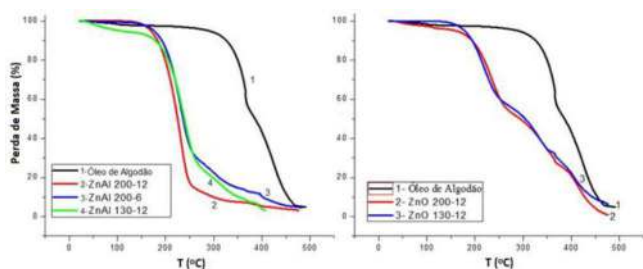
**Tabela 1.** Índices de conversão por RMN <sup>1</sup>H e viscosidades cinemáticas observadas para os biodieseis.

Cat.	T (°C)	R <sub>EtOH/óleo</sub>	IC % (RMN <sup>1</sup> H)	Visc. Cin. 40 °C (CSt)
ZnO	130	6:1	48,7	16,6
	130	12:1	55,6	14,5
	200	6:1	82,1	8,7
	200	12:1	85,1	8,2
ZNAL	130	6:1	73,8	11,2
	130	12:1	81,9	9,2
	200	6:1	84,4	7,8
	200	12:1	95,6	5,5
Óleo	--	--	--	38,4

Espectros RMN <sup>13</sup>C indicaram apenas o sinal atribuído ao éster etílico na reação com ZNAL a 200 °C e R<sub>EtOH/óleo</sub>=12:1. Para as demais reações, além do sinal atribuído ao éster etílico, sinais atribuídos a MAG e/ou DAG-1,2 bem como a TAG também foram observados.

**Figura 3.** RMN <sup>13</sup>C após a etanolise do óleo de algodão utilizando os catalisadores ZNAL e ZnO a 200 e 130 °C com relações álcool/óleo = 12:1 e 6:1.

A análise termogravimétrica do óleo de algodão (Figura 4) indica que a perda de massa para o TAG inicia em aproximadamente 304 °C, sendo mais pronunciada a partir de 320 °C. Por sua vez, a perda de massa dos etil ésteres ocorre entre 128 e 250 °C, conforme observado na análise termogravimétrica do biodiesel obtido com o ZNAL, a 200 °C com relação etanol/óleo de 12:1, que, conforme resultados de RMN <sup>13</sup>C apresentou pouca ou nenhuma quantidade de DAG ou MAG. Com base nesses dados, acredita-se que a perda de massa entre 250 e 300 °C seja devido à volatilização ou decomposição térmica sobreposta de MAG e DAG.

**Figura 4.** Curvas termogravimétricas para os biodieseis obtidos das etanolises catalisadas por ZNAL e ZnO.

Para uma melhor análise, a Tabela 2 contém os valores de perda de massa observados no estudo termogravimétrico. A perda de massa entre 128 e 249 °C pode ser considerada como o rendimento da reação, em termos de conversão a ésteres etílicos. Observa-se uma boa concordância com os dados de RMN <sup>1</sup>H para o ZNAL, e uma maior diferença para o ZnO.

**Tabela 2.** Valores de perdas de massa observados no estudo termogravimétrico.

Amostra	Etapa	Intervalo de T (°C)	Perda de massa (%)
Óleo de algodão	1	304 – 436	61,3
	2	436 – 494	36,8
ZNAL 200-12	1	128 – 249	93,4
ZNAL 200-6	1	128 – 249	78,9
	2	249 – 338	15,8
	3	338 – 436	5,3
ZNAL 130-12	1	128 – 249	78,5
	2	249 – 338	22,5
ZnO 200-12	1	128 – 249	44,5
	2	249 – 338	31,6
	3	338 – 436	24,6
ZnO 200-6	1	128 – 249	43,6
	2	249 – 338	31,3
	3	338 – 436	24,8

#### 4 – Conclusões

A análise por RMN <sup>13</sup>C dos biodieseis obtidos por catálise heterogênea, indicou a presença de MAG, DAG e TAG em todas as conversões catalisadas pelo ZnO puro, enquanto que com ZNAL a 200 °C e R<sub>EtOH/óleo</sub> 12:1 apenas o sinal atribuído a monoésteres foram observados.

Através do estudo termogravimétrico para os produtos das reações de transesterificação do óleo de algodão foi possível mensurar as quantidades dos produtos parcialmente convertidos que foram observados através do RMN <sup>13</sup>C, bem como observar que os índices de conversão determinados por RMN <sup>1</sup>H foram corroborados.

#### 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.
- Fernandes, J.L.N.; Souza, R.O.M.A.; de Azeredo, R.B.V., *Magn. Resson. Chem.* 50 (2012) 424-428..
- Farias, A.F.F.; Moura, K.F.; Souza, J.K.D.; Lima, R. O.; Nascimento, J.D.S.S.; Cutrim, A. A.; Longo, E.; Araujo, A.S.; Carvalho-Filho, J. R.; Souza, A. G.; Santos, I.M.G., *Fuel* 160 (2015) 357-365.
- Silva, C.L.M., "Obtenção de Ésteres Etílicos a Partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol", Campinas – SP, Programa de pós-Graduação em Química – Unicamp, Dissertação de Mestrado (2005).