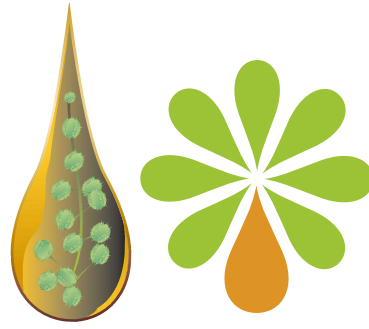


ISBN 978-85-65615-02-0

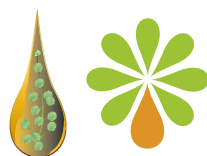


6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

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.



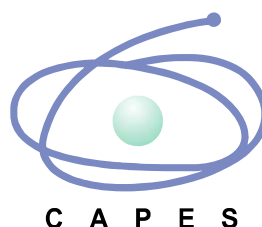
REALIZAÇÃO

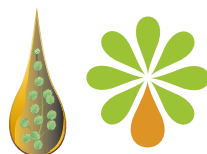
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

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

Transesterificação enzimática de óleo de coco bruto assistida por ultrassom

Maria Vanessa Souza Oliveira (PEP/UNIT, oliveira.mvso@gmail.com), Aroni Campos Professor (UNIT, adiprofessor@hotmail.com) Acenini Balieiro Lima (UNIT, aceninibalieiro@yahoo.com.br), Adriana de Jesus Santos (UNIT, drisantos_7@hotmail.com), Juliana Lisboa Santana (UNIT, juju_lisboa90@hotmail.com) Silvana Mattedi (UFBA, silvana@ufba.br), Cleide Mara Faria Soares (UNIT, cleide18@yahoo.com.br), Álvaro Silva Lima (UNIT, aslima2001@yahoo.com.br)

Palavras Chave: transesterificação enzimática, óleo de coco bruto e ultrassom

1 - Introdução

No Brasil, a Lei nº 13.263, sancionada em 23 de março de 2016, estabeleceu percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (8 % em até 12 meses; 9% em até 24 meses e 10% em até 36 meses após a data de promulgação desta Lei), em qualquer parte do território nacional. O biodiesel pode ser produzido por meio da reação de transesterificação e dentre as formas de catálise, a via enzimática se destaca por permitir a produção deste biocombustível de forma limpa, com fácil recuperação do glicerol, condições mais brandas de reação e menor geração de resíduos químicos.¹

O uso de gorduras não comestíveis ou residuais como fontes de matéria-prima para a transesterificação tem sido incentivado devido ao baixo custo. Portanto, o óleo de coco bruto pode permitir a transformação de resíduos produzidos a partir da indústria do óleo do coco em um produto relevante. Ressalta-se que benefícios na transesterificação, tais como: redução do tempo de reação; aumento do rendimento e uso de menos condições de força (temperatura e pressão) estão associados ao uso do ultrassom.^{2,3}

Desta forma, este trabalho tem como objetivo realizar reações de transesterificação enzimática de óleo de coco bruto assistidas por aquecimento convencional e ultrassom.

2 - Material e Métodos

A lipase de *Burkholderia cepacia* foi imobilizada por adsorção física (ADS) e ligação covalente (LC) em sílica modificada com o líquido iônico prótico pentanoato de N-metil-2-hidroxiethylamônio e sílica sem modificação como controle. O método de adsorção física⁴ constituiu do contato da solução enzimática aquosa com o suporte de sílica, enquanto que o método de ligação covalente⁵ baseou-se na ativação do suporte de sílica com o agente epicloridrina seguido pelo procedimento de imobilização. Os biocatalisadores produzidos foram denominados ADS-M e LC-M para os biocatalisadores imobilizado em sílica modificada e ADS-C, LC-C para os biocatalisadores imobilizado em sílica controle.

Os biocatalisadores produzidos foram aplicados na síntese de ésteres etílicos (biodiesel) sob aquecimento convencional e ultrassom (Ultronique, Q 5.9 /40A, frequência de operação de 25 kHz e potência máxima de 220 W).³ O meio reacional foi composto de óleo de coco e etanol com razão molar de 1:6, 1:9, 1:12, 20% (m/m) de

biocatalisador, temperatura de 40, 45, 50 °C e duração de 96 h (convencional) e de 8 h (ultrassom). As amostras foram quantificadas por cromatografia gasosa (Agilent Technologies 7820-A GC acoplado ao detector de massas MSD 5975 e coluna Supelcowax10).

A estabilidade térmica foi realizada por incubação da lipase livre e imobilizada em meio orgânico (hexano), à 60 °C e 220 W de potência por um período de tempo necessário para reduzir a sua atividade original a 50%. Foi considerado atividade relativa de 100% antes do tratamento térmico e o tempo de meia-vida foi calculado.⁶

Amostras obtidas a partir da reação de transesterificação e o óleo de coco bruto foram submetidos a análise de viscosidade, densidade, valor de acidez.

3 - Resultados e Discussão

O efeito no rendimento em ésteres etílicos foi avaliado pelo emprego de diferentes biocatalisadores (ADS-M, ADS-C, LC-M, LC-C) na transesterificação enzimática de óleo de coco bruto. As reações foram realizadas em condições previamente estabelecidas⁷ (razão molar de 1:12 e Temperatura de 40°C). Com base na Tabela 1 foi possível observar que os maiores rendimentos em ésteres etílicos foram obtidos com os biocatalisadores imobilizados por ligação covalente (92,08 % e 70,65 %).

Tabela 1. Rendimentos obtidos para as reações de transesterificação de óleo de coco bruto com variação de biocatalisadores.

Biocatalisador	Rendimento (%)
LC-M	92,08
LC-C	70,65
ADS-M	6,44
ADS-C	5,88

Dentre os biocatalisadores utilizados o LC-M apresentou o maior rendimento (92,08 %) e desta forma tornou-se a melhor alternativa para as reações seguintes. Rendimentos baixos foram encontrados para as reações em que utilizou-se os biocatalisadores imobilizados por ADS, provavelmente em virtude das ligações fracas, tais como de van der Waals e ligação de hidrogênio que podem ocasionar a desorção da enzima durante processos reacionais.⁸

A razão molar óleo:álcool e a temperatura são variáveis importantes que podem influenciar o rendimento em ésteres etílicos (biodiesel).⁹ Neste contexto, foram avaliadas reações de transesterificação do óleo de coco bruto com LC-M e variação de razão molar e temperatura. O rendimento máximo foi adquirido com razão molar de

1:12 e temperatura de 40°C, como apresentado na Tabela 2. O excesso de álcool é utilizado com a finalidade de deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação de ésteres e, assim, aumentar o rendimento do produto.¹⁰

Tabela 2. Rendimentos obtidos para as reações de transesterificação de óleo de coco bruto com variação de razão molar, temperatura e LC-M como biocatalisador.

Forma de Aquecimento	Razão Molar	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
Ultrassom (8h)	1:6	40	26,49
	1:9	40	29,44
	1:12	40	92,08
	1:12	45	33,57
Convencional (96h)	1:12	50	17,67
	1:12	40	65,00

A reação de transesterificação assistida por ultrassom apresentou rendimento superior (92,08 %) em menor tempo de reação (8h) comparado com aquecimento convencional (65 % em 96 h), ou seja, a dispersão ultrassônica pode ter aumentado a área superficial disponível entre os reagentes e o biocatalisador, os quais estão em fases diferentes, aumentando a eficiência do catalisador e, assim, permitindo elevada conversão.⁹

O monitoramento da qualidade do biodiesel é fundamental para normalização deste biocombustível em âmbito nacional e internacional. Desta forma é importante conhecer as propriedades das matérias-primas e do produto final da reação de transesterificação. A caracterização do óleo de coco bruto e da amostra com maior rendimento em ésteres etílicos demonstraram redução da viscosidade cinemática, ressaltando que o valor de 3,40 mm²/s está dentro da faixa aceitável pela legislação vigente no Brasil ANP (viscosidade cinemática a 40 °C entre 3 a 6 mm²/s).¹¹

Tabela 3. Caracterização do óleo de coco bruto e da amostra com rendimento em ésteres etílicos de 92,08 %.

Caracterização	Óleo de coco bruto	Ésteres etílicos (92,08 %)
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	29	3,40
Densidade (g/cm ³)	0,92	0,85
Acidez mg (mg de KOH/g de óleo)	21,05	-

Processos térmicos podem desativar as enzimas, as quais necessitam de água para manter sua camada de hidratação.¹² Portanto, a avaliação da estabilidade térmica da lipase de *Burkholderia cepacia* livre e imobilizada é um passo importante. A Figura 1 mostra que a lipase de *Burkholderia cepacia* livre apresentou maior tempo de meia-vida sob cavitação ultrassônica (14,94 h) em comparação ao tempo de meia-vida obtido sob aquecimento convencional (4,66 h). Este resultado está de acordo com a literatura, a qual indica intensificação na atividade enzimática sob cavitação ultrassônica.^{13,14} O tempo de meia-vida para o biocatalisador LC-M sob cavitação ultrassônica foi calculado (21,07 h) demonstrando que o

sistema imobilizado é termicamente mais estável que a lipase livre.

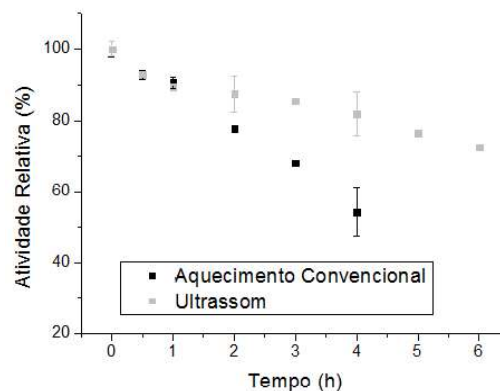


Figura 1. Estabilidade térmica da lipase livre de *Burkholderia cepacia* em aquecimento convencional (■) e cavitação ultrassônica (■).

4 – Conclusões

O biocatalisador imobilizado por LC em sílica modificada apresentou melhor performance em comparação aos outros biocatalisadores estudados. A reação de transesterificação enzimática assistida por ultrassom (razão molar 1:12 e 40°C) apresentou maior rendimento em ésteres etílicos, menor tempo reacional em comparação com aquecimento convencional e valor de viscosidade cinemática dentro do limite estabelecido pela legislação vigente no Brasil. Em relação a estabilidade térmica, a lipase livre demonstrou maior tempo de meia-vida sob cavitação ultrassônica o que favorece a utilização do ultrassom em reações enzimáticas.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES; Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe - FAPITEC, Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP e Universidade Tiradentes - UNIT.

6 - Bibliografia

- Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2016/Lei/L13263.htm
- Allothman, Z. A. A.; *Materials*. **2012**, 5.
- Oliveira, M. V. S.; *Acta Sci. Tech.* **2014**, 36.
- Soares, C. M. F.; *Appl Biochem Biotechnol.* **2004**, 113-116.
- Freitas, L.; *Process Biochem.* **2009**, 44.
- Cabrera-Padilla, R. Y.; *J Chem Technol Biotechnol.* **2014**.
- Oliveira, M. V. S.; *XX Sinaferm.* **2015**.
- Sassolas, A.; *Biotechnology Advances.* **2012**, 30.
- Adewale, P.; *Ultrason Sonochem.* **2015**, 27.
- Gole, V-L.; *Chem. Eng. Process.* **2013**, 53.
- Lôbo, Ivon Pinheiro.; *Quim. Nova.* **2009**, 32.
- Da Rós, P. C. M.; *Ind. Crop. Prod.* **2014**, 52.
- Veljkovic, V. B.; *Sust. Energ. Rev.* **2012**, 16.
- Yu, D.; *Process Biochem.* **2010**, 45.