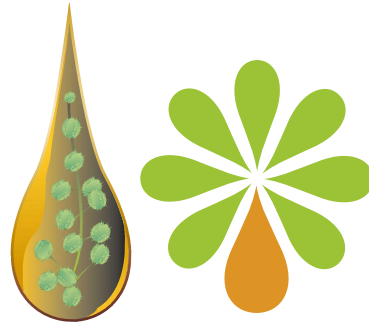


ISBN 978-85-65615-02-0



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.



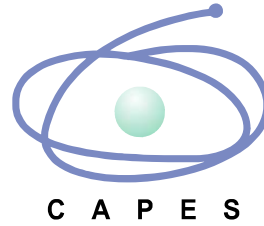
REALIZAÇÃO

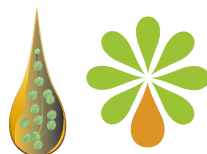
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

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

Misturas de óxido de nióbio e cálcio como catalisadores na transesterificação de óleo de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e metanol

Diana Catalina Cubides Román (NCQP/UFES, dianacubides@yahoo.com), Andre Fazolo Constantino (NCQP/UFES, andrefazoloc@gmail.com), Milena Castello de Araújo (NCQP/UFES, milena.castello@yahoo.com), Clara Lirian Javarini (NCQP/UFES, claralirian@hotmail.com), Reginaldo Bezerra dos Santos (DQUI/UFES, belo.ufes@gmail.com), Valdemar Lacerda Junior (NCQP/UFES, vljuniorqui@gmail.com).

Palavras Chave: óxido de nióbio, óxido de cálcio, transesterificação, catálise heterogênea.

1 - Introdução

A utilização de catalisadores heterogêneos é considerado um método alternativo para a produção de biodiesel. Diversos estudos estão sendo realizados para sintetizar e desenvolver novos catalisadores sólidos para reação de transesterificação, a fim de ultrapassar as desvantagens do uso do catalisador homogêneo e para reduzir os custos ambientais e financeiros da produção¹. Nestes sistemas, são necessárias temperaturas e razões molares mais elevadas de óleo:álcool, mas a possibilidade de recuperação e reuso resulta em processos com menor impacto ambiental². Entretanto, uma desvantagem da utilização dos catalisadores sólidos é a presença de duas fases que leva a limitações de difusão, diminuindo a taxa de reação³.

O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio (Nb), representando mais de 90 %, e tem as maiores reservas mundiais⁴. Tem sido estudados na produção de biodiesel, a partir de diferentes óleos vegetais, vários compostos de nióbio (oxalato amoniacal de nióbio, óxido de nióbio e pentacloreto de nióbio), envolvendo a aplicação como ácido de Lewis⁵⁻⁷. O óxido de nióbio possui elevada atividade catalítica, sendo possível empregá-lo na catálise de várias reações, tais como: hidrogenação, oxidação seletiva, condensação e esterificação⁸.

O óxido de cálcio (CaO) tem sido amplamente estudado na catálise básica para a produção de biodiesel devido principalmente a seu baixo custo e efetividade, reportando-se conversões superiores a 90% usando óleos vegetais, metanol e temperaturas de reação de 60°C em tempos de reação entre 1 e 3 horas⁹. Porém, problemas de lixiviação de cálcio limitam a reutilização do catalisador, uma vez que é perdida uma massa apreciável em cada ciclo de utilização, apresentando também problemas de qualidade do produto derivados dos teores residuais de cálcio no produto final^{10,11}. Algumas tentativas, usadas com sucesso, para diminuir a lixiviação do CaO, propõem o uso de agentes complexantes, aditivos e misturas com outros sólidos¹²⁻¹⁵.

Diante disto, o propósito deste trabalho foi avaliar a conversão na produção de biodiesel com o emprego de misturas de óxido de nióbio e óxido de cálcio variando a razão molar óleo:álcool, e a temperatura e tempo de reação, usando métodos estatísticos para planejar, analisar e otimizar as reações. Considerando o potencial de algumas das espécies frutíferas do bioma cerrado, foi decidido realizar os experimentos com o óleo de *caryocar brasiliense* camb. (pequi) e usando como álcool o metanol.

2 - Material e Métodos

O trabalho experimental da produção de biodiesel foi realizado aleatoriamente de acordo com um planejamento 2³ completo com 4 pontos centrais (Tabela 1). Neste contexto, foi avaliada a conversão de biodiesel como uma função da razão molar do óleo e metanol, a temperatura e o tempo de reação. A análise estatística dos resultados foi realizada usando o software Design expert 9.0 (trial Stat-Ease, Inc.).

Tabela 1. Matriz experimental do planejamento fatorial completo 2³ com 4 pontos centrais.

Variáveis independentes	Níveis das variáveis codificadas/ valores reais		
	-1	0	+1
A- Razão molar óleo metanol	1:36	1:27	1:18
B-Temperatura de reação	60	70	80
C-Tempo de reação	1	2	3

O Nb₂O₅.nH₂O (HY-340), doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), e o CaO (90%) adquiridos da Sigma Aldrich foram pré-aquecidos a 300°C por 2 horas. Posteriormente foram pesados e misturados, a calcinação foi realizada em um forno Mufla Microprocessado - Q318M a 600°C durante cinco horas. Finalmente foram mantidos na mufla fechada até temperatura 30°C

As reações de transesterificação foram realizadas em um sistema de refluxo, usando a quantidade de meio reacional (óleo e metanol) determinada pelo desenho experimental e 3 % de massa de catalisador. Os sistemas de reação foram mantidos a temperatura controlada e agitação magnética. Ao término de cada reação, o catalisador foi separado do meio, e a fase orgânica lavada com água para remover o álcool remanente e o glicerol. A água residual foi evaporada obtendo o biodiesel purificado.

Na análise por espectroscopia de RMN de ¹H foi usado um Varian 400 MHz e sonda de 5 mm Broadband 1H/X/D. O solvente utilizado para as análises foi o clorofórmio deuterado (CDCl₃). Os deslocamentos químicos (δ) estão representados em ppm em relação ao padrão interno TMS. A partir dos espectros foi realizado a quantificação relacionando a área de integração do sinal referente aos hidrogênios da metoxila do éster (Ab) e a de os duplos dubletos atribuídos aos hidrogênios metilênicos da parte glicéridica do triglicérido (Ao), equação 1.

$$\% \text{Conversão} = [(3Ab) \div (3Ab + 2Ao)] \times 100\% \quad Eq(1)$$

3 - Resultados e Discussão

A matriz experimental e as conversões de transesterificação (%) são mostradas na Tabela 2. De acordo com os resultados estatísticos (Tabela 3), o modelo foi significativo a 95% de nível de confiança.

Tabela 2. Desenho experimental e resultados.

Experimento	Variáveis			Conversão (%)
	RM	Temperatura (°C)	Tempo (h)	
R1 (P7)	1:18	80	3	81,96
R2 (P5)	1:36	80	3	93,50
R3 (P11)	1:18	60	3	93,01
R4 (P14)	1:36	60	3	94,37
R5 (P6)	1:18	80	1	83,62
R6 (P8)	1:36	80	1	92,76
R7 (P9)	1:18	60	1	73,49
R8 (P12)	1:36	60	1	81,83
R9 (P15)	1:27	70	2	93,47
R10 (P10)	1:27	70	2	88,24
R11 (P13)	1:27	70	2	89,85
R12 (P4)	1:27	70	2	90,66

RM: Razão molar óleo de pequi: metanol.

Tabela 3. Análise de variância para o modelo que representa a conversão a biodiesel.

Variáveis	SQ	GL	F	p-value Prob > F
Modelo	411,6732	7	12,29504	0,031917*
A: Razão Molar	115,3681	1	24,11909	0,016167
B: Temperatura	10,44245	1	2,183121	0,236045
C: Tempo	121,2125	1	25,34094	0,015109
AB	15,07005	1	3,150577	0,173992
AC	2,62205	1	0,548171	0,512747
BC	135,9601	1	28,4241	0,012897
ABC	10,99805	1	2,299276	0,226699
Ajuste				0,069889
Erro	14,3498	3		

*significativo em nível de 95% de confiança. SQ: Soma quadrática. GL: graus de liberdade. F: teste estatístico de comparação da variância nos ensaios, permitindo a avaliação da qualidade do ajuste do modelo.

A razão molar e o tempo de reação foram variáveis estatisticamente significativas, assim como a interação entre a temperatura e o tempo, com valores de p inferior a 0,05. O ajuste não é estatisticamente significativo, implicando que o modelo está ajustado a todos os dados. Os valores preditos pelos modelos são representados pela superfície de resposta (Figura 1)

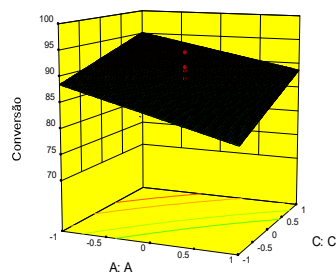


Figura 1. Superfície de resposta para o rendimento de transesterificação em função da (A) razão molar e (C) o tempo de reação. Temperatura de reação 70°C

A superfície de resposta sugere que para as reações catalisadas com a mistura de óxidos de cálcio e nióbio as conversões de transesterificação mais elevadas, podem ser obtidas empregando meio reacional constituído de óleo de pequi e metanol numa razão molar de 1:36 e um tempo de 3 horas de reação, com a temperatura de reação fixa em 70°C

4 – Conclusões

Os resultados do desenho experimental permitiram encontrar como a interação entre as variáveis tempo e temperatura de reação apresentam efeitos positivos significativos na conversão do biodiesel. Enquanto o tempo de reação indicou um efeito positivo possivelmente significativo. E a razão molar do óleo de pequi e do metanol mostrou efeito negativo possivelmente significativo na conversão do biodiesel.

Da análise da superfície de resposta em função da razão molar entre óleo de pequi e o metanol e a temperatura de reação, foram observados uma maior conversão com baixa razão molar e altas temperaturas de reação no intervalo estudado e com um tempo de reação de 2h.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem à CNPq, CAPES, FAPES, UFES ao NCQP e à CBMM

6 - Bibliografia

- da Costa Evangelista, J. P.; Gondim, A. D.; Souza, L. Di; Araujo, A. S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *59*, 887–894.
- Borges, M. E.; Diaz, L. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (5), 2839–2849.
- Park, Y.-M.; Lee, D.-W.; Kim, D.-K.; Lee, J.-S.; Lee, K.-Y. *Catal. Today* **2008**, *131* (1–4), 238–243.
- US Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2016*; Washington, DC, 2016.
- Lacerda Jr., V.; Marinho, R. B.; dos Santos, R. B.; de Castro, E. V. R. *31a SBQ* **2008**, No. V, 1–2.
- Peterle, S. K.; Lacerda Jr, V.; Santos, R. B. dos; Greco, S. J.; Castro, E. V. R. de. In *SBQ*; 2005; p 3624.
- dos Santos, D. A.; Lacerda Jr., V.; Greco, S. J.; Santos, R. B. *Electron. J. Chem.* **2012**, *4* (April 2012), 4–5.
- Tanabe, K. *Catal. Today* **2003**, *78* (1–4 SPEC.), 65–77.
- Kouzu, M.; Hidaka, J. S. *Fuel* **2012**, *93*, 1–12.
- Granados, M. L.; Alonso, D. M.; Sádaba, I.; Mariscal, R.; Ocón, P. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *89* (1–2), 265–272.
- Lim, B. P.; Maniam, G. P.; Hamid, S. A. *Eur. J. Sci. Res.* **2009**, *33*, 347–357.
- Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Granados, M. L.; Maireles-Torres, P. *Catal. Today* **2009**, *143* (1–2), 167–171.
- Zhu, H.; Wu, Z.; Chen, Y.; Zhang, P.; Duan, S.; Liu, X.; Mao, Z. *Chinese J. Catal.* **2006**, *27* (5), 391–396.
- Watkins, R. S.; Lee, a. F.; Wilson, K. *Green Chem.* **2004**, *6*, 335–340.
- Wong, Y. C.; Tan, Y. P.; Taufiq-Yap, Y. H.; Ramli, I. *Sains Malaysiana* **2014**, *43* (5), 783–790.