

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.



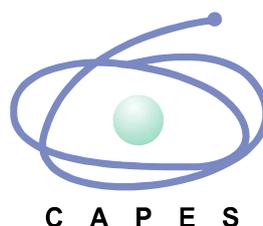
REALIZAÇÃO

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

Avaliação do emprego da técnica de H^1 NMR para determinação de rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs) obtidos por transesterificação do óleo de soja

Maria dos Prazeres Menezes de Jesus (IQB/UFAL, pmj_qui@hotmail.com), Lucas Natã de Melo (IQB/UFAL, lucasndm@outlook.com), Isis Martins Figueiredo (IQB/UFAL, figueiredo.isis@gmail.com), Jhosianna Patrícia Vilela da Silva (IQB/UFAL, jhosi_vilela@hotmail.com), Alessandro Carmo Crispim (IQB/UFAL, alessandre89@gmail.com), Janaína Heberle Bortoluzi (IQB/UFAL, janaa90@hotmail.com), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (IQB/UFAL, simoni.plentz@gmail.com)

Palavras Chave: HPLC, H^1 NMR, qNMR, biodiesel, etanolise, transesterificação, etanol

1 - Introdução

A obtenção de ésteres de ácidos graxos por transesterificação têm sido alvo de muitos estudos, pois os mesmos podem ser empregados como solventes, lubrificantes e bicomustível, todos de origem renovável.

A reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, esta pode ser completa ou incompleta. Quando a conversão do triacilglicerídeos (TAG) não é completa, haverá a formação dos intermediários de reação diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG). Nesse caso, teremos como produtos da reação uma mistura de álcool, TAG, DAG, MAG, glicerol, catalisador e ésteres alquílicos de cadeia curta.



Figura 1. Esquema genérico de uma reação de transesterificação.

Nesse trabalho propõe-se avaliar sistematicamente a utilização da técnica de H^1 NMR em amostras obtidas durante reações de transesterificação etílica do óleo de soja, a fim de verificar a influência da composição das mesmas, determinada por HPLC, sobre os resultados obtidos.

2 - Material e Métodos

As transesterificações foram realizadas a partir do óleo de soja empregando o álcool etílico e o hidróxido de sódio como catalisador. Para a produção das amostras de biodiesel, foram adotadas diferentes relações molares óleo:álcool, proporção massa/massa de catalisador em relação ao óleo de soja de 0,5 ou 1 %, tempo reacional entre 5 e 30 minutos e temperatura de 40 e 60 °C. As reações foram realizadas em reator de vidro e agitação mecânica, acoplado a um condensador e sistema de aquecimento. Um total de 20 amostras foi utilizado para este estudo.

Ao final de cada reação as amostras foram transferidas para um funil de decantação para total separação dos produtos biodiesel e glicerol. Após a separação de fases, uma amostra da fração biodiesel purificada pela neutralização com ácido fosfórico 5 % (v/v) seguida de lavagem com salmoura até alcançar pH igual a 7,0.

Determinação da FAEE Rendimento por HPLC

As análises foram realizadas em cromatógrafo HPLC da Varian ProStar 325, com um detector de ultravioleta. O método de análise utilizado foi adaptado da metodologia desenvolvida por Carvalho (2012). As amostras de biodiesel foram preparadas por diluição de 25 μ L de amostra em 2 mL de ProHex. Antes da injeção esta amostra foi filtrada com filtros de politetrafluoroetileno (PTFE) com 0,45 mm de tamanho de poro da marca Millipore. O rendimento da reação de transesterificação, FAEE (%), foi calculado através do método de normalização. A repetitividade do método foi de 0,9; 0,1; 0,3 e 0,7 % para B100, AGLs+MAGs, DAGs e TAGs, respectivamente. Portanto foi adotado o maior erro para todas as medidas, ou seja, 1%.

Determinação do rendimento do Biodiesel por NMR

Os experimentos de H^1 NMR foram executados em equipamento Bruker 400 MHz Ultra Shield, à 22 °C. Cada uma das amostras foi preparada a partir de 0,4 mL de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) e 25mg de biodiesel. Foram acumuladas 16 repetições para cada decaimento induzido livre (FID) e foram processados com zero filling, LB de 0,3 Hz antes da transformada de Fourier. A fase e a linha de base foram corrigidas manualmente. O maior tempo de relaxamento longitudinal (T_{1max}) foi determinado experimentalmente pelo programa de pulso inversão recuperação Bruker e resultaram cerca de 2,6 segundos devido aos prótons β à carbonila ($CH_3 - CH_2 - OCOR$). Logo D1 foi de 5 vezes 2,6 segundos.

Para calcular a conversão de TAGs em ésteres etílicos (C_{EE}) foram utilizadas as equações 1, 2 e 3, já utilizadas anteriormente para este fim, e os resultados foram comparados^{1,2,3}: onde $I_{TAG + EE}$ representa a área do sinal do quarteto no espectro de H^1 NMR entre 4,05 – 4,25 ppm associado com os dois hidrogênios do grupo $-O-CH_2-CH_3$ presentes apenas nos ésteres etílicos produzidos e no triacilglicerídeo que não reagiu; I_{TAG} representa a área relativa aos duplos dupletos entre 4,25 – 4,4 ppm associados aos hidrogênios de $-CH_2$ da porção glicerídica presente no triacilglicerídeo. Os números 4 e 6 na equação 1 referem-se aos quatro hidrogênios metilênicos da porção glicerídica presentes nas moléculas de TAG e para 6 hidrogênios de três moléculas de etil éster formado, respectivamente; $I_{\alpha CH_2}$ é a área do sinal correspondentes aos dois hidrogênios α à carbonila em 2,2 ppm (CH_2-COOR). O valor do desvio padrão obtido foi 5,0 % para FAEE. Logo a técnica de H^1 NMR apresenta um erro de 5,0%.

$$C_{EE} (\%) = 100 \left(\frac{4(I_{TAG+EE} - I_{TAG})}{4(I_{TAG+EE} - I_{TAG}) + 6(2I_{TAG})} \right) \quad \text{Equação 1}$$

$$C_{EE} (\%) = 100 \left(\frac{2(I_{TAG+EE})}{3(I_{\alpha CH_2})} \right) \quad \text{Equação 2}$$

$$C_{EE} (\%) = 100 \left(\frac{I_{TAG+EE} - I_{TAG}}{I_{\alpha CH_2}} \right) \quad \text{Equação 3}$$

3 - Resultados e Discussão

Os resultados de HPLC foram comparados com os obtidos por espectroscopia de 1H NMR para avaliar o uso de 1H NMR para determinação do teor de FAEE das misturas de produto de reação (Figura 4).

Quando os espectros 1H RMN de óleo de soja é comparado com FAEEs e espectro FAMEs de amostras com alta pureza (> 98 %) obtidos neste estudo (Figura 2), se observa que as diferenças se encontram nos sinais 2 , 3 ,4 e 5. Após a metanólise e ou etanólise , os sinais 2 e 3 , presentes em TAG , desaparecem dando sinais 4 e 5 , para ésteres metílicos e etílicos , respectivamente.

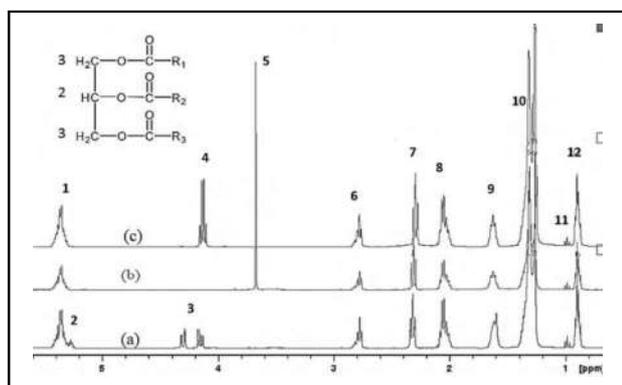


Figura 2 – Espectros de 1H NMR do óleo de soja (a), biodiesel metílico de soja (b) e biodiesel etílico de soja (c), em $CDCl_3$.

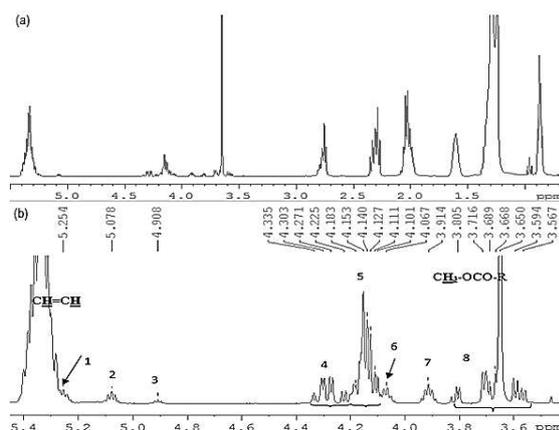
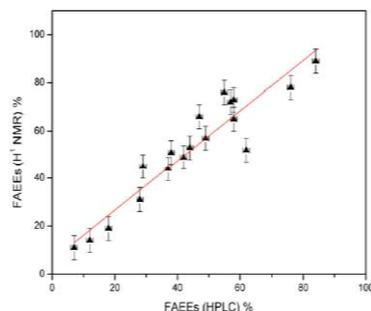
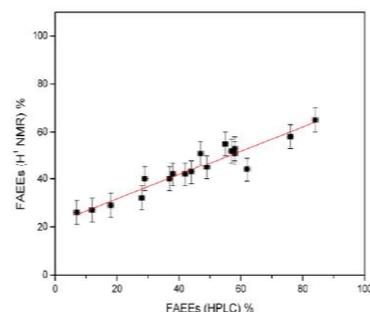


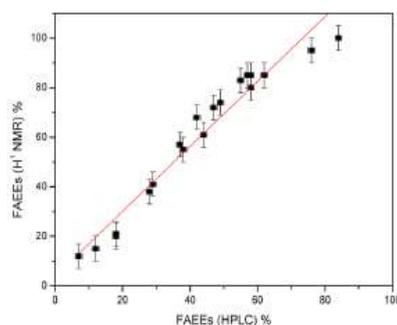
Figura 3 – (a) Espectro de 1H NMR de uma reação de transesterificação metílica do óleo de soja. (b) Expansão da região de 3,5 – 5,3 ppm no espectro de 1H NMR.



Equação 1, Ghesti et al. 2007



Equação 2, Silva 2005.



Equação 3, Gelbard et al. 1995

Figura 4 – Resultados das correlações obtidas, com coeficientes de correlação 0,948, 0,900 e 0,860 respectivamente.

4 – Conclusões

Pela técnica de HPLC foi possível determinar a composição, em termos de AGLs + MAGs, DAG, TAG e FAEE. Comparativamente, o emprego da técnica de 1H NMR para avaliação do teor de FAEEs em amostras que contenham teores significativos de MAG e DAG, obtidas quando a conversão de TAG em FAEEs não é completa, não é adequada considerando a sobreposição dos sinais das espécies presentes.

5 – Agradecimentos

MCTI, FINEP, CAPES, FAPEAL, CNPq, RBTB e INCT Catalise.

6 - Bibliografia

- Carvalho, S. C.; Mendonca et al. J. Braz. Chem. Soc. 2012, 23, 763–769.
- Ghesti, G. F. et al. Energy Fuels 2007, 21, 2475–2480.
- Gelbard, G.; et al. Am. Oil Chem. Soc. 1995, 72, 1239–1241.
- Silva, C. L. M. Obtencao de Ésteres Etílicos a Partir de Transesterificacao do Oleo de Andiroba com Etanol, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil, 2005.