ISBN 978-85-65615-02-0



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





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 Sigueira Cavalcanti (INT) Fátima Menezes Bento (UFRGS) Gustavo Lima Ramos (SETEC/MCTIC) lêda 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 Margaretti Plentz Meneghetti (UFAL)

COMISSÃO EXECUTORA

Associação dos Pesquisadores em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel





Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel

SECRETARIA DE MINISTÉRIO DA Desenvolvimento tecnológico ciência, tecnologia, e inovação 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)
- Fergunson 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 Fergunson 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 Matiolli 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 Rede Brasileira de Tecnologia de BioDiesel

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**











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

TRABALHOS CIENTÍFICOS APROVADOS

Larissa Lima de Arruda Melo (CTEC/UFAL, arruda.melo2601@gmail.com), Werlesson Rael da Costa Trindade (IQB/Ufal, werlesson15@gmail.com) Luis Carlos Ferreira de Oliveira (Ifal, luis.oliveira@ifal.edu.br), Rusiene Monteiro de Almeida (IQB/Ufal, rusiene.almeida@iqb.ufal.br), Mario Roberto Meneghetti (IQB/Ufal, mrm@qui.ufal.br), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (IQB/Ufal, simoni.plentz@gmail.com).

Palavras Chave: glicerol, oxidação de glicerol, nanocatálise.

1 - Introdução

A molécula de glicerol¹ (1,2,3-propanotriol ou glicerina) é do ponto de vista químico altamente funcionalizada e a partir de transformações químicas adequadas, como oxidação, redução, esterificação etc. podese obter uma grande variedade de compostos químicos de interesse industrial. Essas transformações são, em geral, realizadas através de processos catalíticos. Dos produtos possíveis de serem obtidos pela oxidação catalítica do glicerol podemos destacar, por exemplo, a di-hidroxiacetona que é usada no preparo de bronzeadores; o ácido hidroxipirúvico pode ser empregado na síntese da D,L-serina e como flavorizante.²

Cabe salientar que esses compostos não são, necessariamente, obtidos comercialmente através de reações de oxidação do glicerol. O glicerol, de fato, é considerado o coproduto mais importante da oleoquímica, tendo grandes aplicações nos setores de cosméticos, alimentos e medicamentos. Por outro lado, os produtos derivados do glicerol têm maior aplicação nas áreas de explosivos e preparação de resinas/polímeros.³ Na realidade, o mercado da glicerina vem sofrendo profundas transformações em função da expectativa de aumento de produção desse insumo com a consolidação do biodiesel como ator importante da matriz energética mundial. No Brasil, a entrada do biodiesel na matriz energética está reformulando toda a cadeia econômica baseada na glicerina. A cada 90 toneladas de biodiesel produzido, são geradas cerca de 10 toneladas de glicerol. Em função desse quadro, pesquisas científicas e tecnológicas, que envolvam o emprego direto ou de produtos de transformação do glicerol, são de fundamental importância, tanto em termos econômicos quanto ambientais. Um panorama provocador sobre o potencial da gliceroquímica pode ser encontrado em recente trabalho publicado por Mota e colaboradores.3

A preparação e manipulação de novos materiais com dimensões reduzidas sempre atraiu o interesse de vários ramos da ciência básica e aplicada. A princípio, talvez mais pelo fato de buscar a geração de dispositivos cada vez menores, depois pelo fato de observar que a partir de um determinado tamanho, normalmente, nanoscópico, as propriedades de certo material podem ser significativamente alteradas. Neste caso, catalisadores nanoestruturados tem sido uma opção importante para transformação de álcoois como glicerol em insumos químicos derivados de sua oxidação.

Particularmente em catálise, ouro nanoparticulado tem propriedades singulares que vão além da intrínseca

elevada área superficial. De fato, é possível controlar sua atividade e seletividade pela variação do tamanho, forma e grau de homogeneidade das partículas produzidas.¹ Existem diversos suportes catalíticos para nanopartículas de ouro e a escolha do mesmo influencia significativamente a atividade catalítica do material.

No presente trabalho, utilizamos nanopartículas de ouro recobertas por esferas ocas de carvão (Au@C) a fim de serem empregadas como catalisadores em reações de oxidação do glicerol.

2 - Material e Métodos

Inicialmente, as nanopartículas de ouro (ca 10 nm) dispersas em água foram produzidas a partir da redução de íons Au(III) na presença de citrato de sódio a temperatura de refluxo. Em seguida, suas superfícies foram modificadas com PVP 10. As AuNP_{PVP} foram isoladas e redispersas em uma solução de isopropanol/H₂O/NH₃ (em béquer de teflon) e revestidas com sílica amorfa a partir da adição de TEOS. As nanopartículas de AuNP_{PVP}@SiO₂, assim formadas, foram coletadas após 12 horas e receberam uma segunda camada de sílica, mas agora mesoporosa. Para tanto, estas foram redispersas em uma solução de etanol/H2O/NH3 (em béquer de teflon) na presença de TEOS e OTMS, levando a formação do sistema AuNP_{PVP}@SiO₂@SiO_{2m}-OTMS. Após 18 horas sob repouso, o material foi coletado por centrifugação e seco em estufa a 80 °C durante a noite. Posteriormente, submeteu-se o mesmo material à calcinação, sob atmosfera ambiente, a uma taxa de 2 °C/min, iniciandose a temperatura ambiente até 550 °C, para remoção de toda a matéria orgânica. Após resfriamento, o material foi redisperso em uma solução aquosa de dopamina, tampãotris, a pH 8,5, permitindo a polimerização da dopamina no interior dos poros. O sistema foi deixado sob agitação por 24 horas. Em seguida, o material foi coletado por centrifugação e seco na estufa por 12 horas. Posteriormente, o material foi calcinado, até carbonização, sob atmosfera inerte (N2) com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, iniciando-se a temperatura ambiente até 400 °C por 2 horas, seguida de um novo aquecimento com uma taxa de 5 °C/min até 800 °C/min por 3 horas. Essa carbonização permitiu a formação da camada oca de carvão. Tal material foi tratado com solução de HF (5%) para remoção do template de sílica. Ao final, foi obtido o material desejado como um sólido preto, Au@C.4 O esquema geral de produção do nanocatalisador final está indicado na Figura 1.

O material obtido (Au@C) foi aplicado como catalisador em reações de oxidação do glicerol em um reator

fechado de aço, na presença de base, em reator fechado de aço inox (200 mL), com tempo reacional de 3 horas, atmosfera de $O_2(g)$ de 5 bar (contínua ou não), temperatura reacional de 80 °C, razão molar de NaOH:glicerol:ouro de 3 000:1 000:1.



3 - Resultados e Discussão

Todas as etapas do processo de síntese do catalisador foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Na Figura 2 observam-se algumas dessas imagens, nela é possível evidenciar as principais etapas de síntese para a geração do nanocatalisador Au@C.



Figura 2. Imagens de MET das nanopartículas obtidas nas diferentes etapas de síntese do nanocatalisador: A) AuNP sem PVP; B) AuNP_{PVP}@SiO₂; C) AuNP_{PVP}@SiO₂@SiO₂m; e D) Au@C.

Pela imagem de MET da Figura 2D, é possível verificar que a nanopartícula de ouro está no interior de uma casca de carvão amorfo. Em termos de dimensões, as nanopartículas são de ca. 300 nm, a AuNP de ca. 10 nm e a espessura da casca de carvão é de ca. 40 nm.

Foram realizadas análises de TGA e Raman (Figura 3) do material Au@C. Por TGA, observa-se que o material apresenta uma perda acentuada de massa (ca. 450 °C), referente eliminação (queima) da casca de carvão. A isoterma do resultado de BET apresenta uma histerese típica de compostos mesoporosos. Já na espectroscopia RAMAN, são identificadas duas bandas características de compostos que contém carbono, bandas D e G.⁵



Figura 3. A) Aspecto visual do Au@C; B) a curva de TGA; e TG e C) o espectro de Raman.

As análises de área superficial específica de BET (S_{BET}), o volume total de poros (V_P) e o tamanho médio de poros (D_P) (Figura 4) estão copilados na Tabela 1.



Figura 4. A) Isoterma de adsorção/dessorção de $N_2(g)$ e B) Distribuição do tamanho de poros do catalisador Au@C.

Tabela 1. Parâmetros estruturais do catalisador Au@C a partir de análise de isoterma de adsorção/dessorção.

Catalisador	Sbet $(m^2 g^{-1})$	V_{P} (cm ³ g ⁻¹)	Dp (Å)	BJH (Å)
Au@C	1134	0,88	36	20-50

A avaliação da atividade catalítica do sistema Au@C está sumarizada na Tabela 2.

 Tabela 2. Reações de oxidação do glicerol empregando

 Au@C como catalisador.

Т	Conver.	Seletividade (%)								
(°C)	(%)	AM	AT	AG	GA	AF	AL	AC		
80	76	33	14	29	3	20	0	0		
100	94	0	6	33	18	41	0	2		

Reator de aço de 200 mL; Tempo de reação: 3 h; Pressão: 5 bar (1 carga); razão molar NaOH: glicerol: Au : 3 000: 1 000: 1. AM= ácido mesoxálico; AT= ácido tartrônico; AG= ácido glicérico; GA= gliceraldeído; AF= ácido fórmico; AL= ácido lático; AC= ácido acético.

A exemplo desses primeiros resultados, é possível verificar a efetiva reatividade do catalisador. A temperatura de 100 °C na condição utilizada, há grande formação de ácido fórmico, o que indica que reações com quebra da ligação C-C ocorrem. A seletividade da reação não está totalmente controlada. Outros experimentos com alteração das condições de reação obviamente devem ser realizados.

4 – Conclusões

A síntese do nanocatalisador Au@C foi bastante reprodutível, sendo todas as etapas do processo de síntese bem caracterizadas. O catalisador é ativo em reações de oxidação do glicerol, contudo um estudo sistemático dessa reação está sendo realizado a fim de obter as condições ideais da reação (conversão e seletividade).

5 – Agradecimentos

IQB, UFAL, MCTIC, CNPq, CAPES, FINEP, FAPEAL.

6 – Bibliografia

IQB, UFAL, MCTIC, CNPq, CAPES, FINEP, FAPEAL. ¹ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002.

² a) Kimura, H. et al. J. Am. Oil Chem. Soc. 1993, 70, 1027.
b) Davis, W. R. et al. Biochemistry 2000, 39, 14279. c)

Abbadi, A. et al. Appl. Catal., A 1996, 148, 113.

³ Mota, J. A. et al. *Quim. Nova* 2009, 32, 639.

- ⁴ Galeano, C. et al. Chem. Eur. J. 2011, 17, 8434-8439
- ⁵ Lobo, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman 2004, 1