

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.



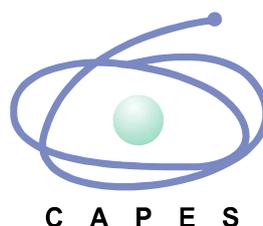
REALIZAÇÃO

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

Síntese e avaliação catalítica de óxidos de magnésio modificados com magnetita na transesterificação etanólica do óleo de dendê

Rafael Costa Amaral (BIOMA/UESC, rcamaral792@hotmail.com.br), Bruna Ezequiel Bernardes Costa (PPGQUIM/UESC, brunabernardes18@hotmail.com), Miriam Sanae Tokumoto (BIOMA/UESC, miriam.tokumoto@gmail.com), Fernando Cesário Rangel (DCET/UESC, fcrangel@gmail.com), Rosenira Serpa da Cruz (DCET/UESC, roserpa@uesc.br)

Palavras Chave: magnetita, óxido de magnésio, biodiesel, catálise heterogênea, transesterificação

1 - Introdução

O processo convencional de produção do biodiesel consiste na transesterificação metílica de triacilgliceróis, através de catálise homogênea em meio alcalino. Este processo apresenta alguns inconvenientes como, exigência em matérias-primas com baixos teores de ácidos graxos livres e água, formação de sabão e a necessidade de operações unitárias para separar e neutralizar os produtos resultando em geração de efluentes. A aplicação da catálise heterogênea na produção do biodiesel culmina em uma menor geração de efluentes, uma vez que a separação do catalisador do meio reacional é facilitada e ainda minimiza a formação de sabão e emulsões^{1,2}.

Neste contexto, a separação magnética surge como uma ferramenta rápida e de alta eficiência com muitas vantagens quando comparada com outros métodos como filtração e centrifugação. Deste modo, partículas dotadas de propriedades magnéticas prometem melhorar a recuperação e reciclagem de catalisadores através de separação magnética^{3,4}.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar óxido de magnésio modificados com magnetita, pelos métodos de precipitação e sol-gel, e avaliá-los como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel por transesterificação do óleo de dendê com etanol.

2 - Material e Métodos

Síntese do núcleo magnético (Magnetita)

A magnetita Fe_3O_4 foi preparada pelo método de co-precipitação⁵. Cerca de 27,8 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 79,6 g de $Fe_2(SO_4)_3$ foram dissolvidos em 1 L de água deionizada. Esta solução foi aquecida a 65 °C, e sob agitação, seu pH foi mantido em 12 através do gotejamento de solução NH_4OH 20 %, por cerca de 30 minutos. A solução foi envelhecida por 1 hora na mesma temperatura. O sólido foi filtrado e lavado até alcançar pH 7. Sua secagem foi conduzida a 60 °C por 24 horas.

Óxido de magnésio por precipitação

Para a síntese do óxido de magnésio por precipitação⁶, adicionou-se 47,7 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 200 mL de água deionizada. A esta solução, foi gotejada solução $NaOH$ 1,5 mol L^{-1} sob constante agitação, mantendo sempre o pH do meio próximo a 10. Em seguida, envelheceu-se a solução por 18 horas a 65 °C. O precipitado foi filtrado, e lavado com água deionizada gelada até pH 7. O sólido resultante foi seco a 120 °C por 12 horas e calcinado a 430

°C por 6 horas. A este catalisador foi denominado o código MgO_{pp} .

Óxido de magnésio por precipitação em magnetita

Adicionou-se 26,6 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 160 mL de água deionizada e, após dissolução, foram adicionados 4 g de magnetita. A precipitação ocorreu de maneira semelhante à descrita no item anterior e após a etapa de envelhecimento, o sólido magnético foi separado com auxílio de um ímã. Este sólido foi recolhido, lavado a pH 7, seco a 120 °C por 12 horas e calcinado a 430 °C por 6 horas. A este catalisador foi denominado o código $MgO_{pp-Fe_3O_4}$.

Óxido de magnésio pelo método sol-gel

No método de síntese por sol-gel⁷, o primeiro passo foi a adição de 38,7 mL de solução 8 % de metóxido de magnésio $Mg(CH_3O)_2$ e 181,5 mL de tolueno. Sob agitação, adicionou-se lentamente 9,9 mL de água deionizada. Após alguns minutos, toda solução foi transferida para o reator pressurizado, e o metóxido de Mg foi hidrolisado por 24 horas. Em seguida, a temperatura foi elevada até 250 °C a uma taxa de 1 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. Os vapores foram liberados juntamente com o metanol supercrítico. O aquecimento foi removido e utilizou-se um fluxo de N_2 para o arraste dos vapores residuais por 5 minutos. O sólido resultante foi removido do reator e seco a 120 °C por 12 horas. Para calcinação do MgO , utilizou-se o seguinte programa de aquecimento: aqueceu-se a 1 °C min^{-1} até 220 °C, mantendo esta temperatura por 5 horas. Em seguida, o aquecimento foi retomado a mesma taxa, até 430 °C e a temperatura foi mantida também por 5 horas. Este catalisador recebeu o código de MgO_{SG} .

Óxido de magnésio pelo método sol-gel em magnetita

Adicionou-se 1,12 g de Fe_3O_4 em um béquer contendo 38,7 mL de solução 8 % metóxido de magnésio e 181,5 mL de tolueno. O restante do procedimento foi executado de maneira idêntica ao descrito no item anterior. A este catalisador foi dado o código de $MgO_{SG-Fe_3O_4}$.

Avaliação da atividade catalítica na reação de transesterificação etanólica do óleo de dendê

As matérias-primas utilizadas foram óleo de dendê neutralizado (acidez inicial 4,3 %/m – após neutralização e secagem, acidez 0,4%/m) e álcool etílico anidro. Antes da reação, os catalisadores foram pulverizados em pó e

secos por 2 horas a 120 °C, para retirada de umidade. As reações foram realizadas em um reator em batelada de aço inoxidável (PARR 4843). As reações foram conduzidas a 150 °C, com razão molar etanol:óleo de 9:1 e concentração do catalisador de 2 % por 3 horas. Foi quantificado por cromatografia gasosa, em CG Varian CP 3800, coluna capilar de 30m de comprimento, 0,25mmx0,25µm, fase estacionária polietilenoglicol, detector FID e injetor automático CP 8410.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados da avaliação catalítica na transesterificação do óleo de dendê estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1. Conversão em ésteres etílicos para os catalisadores

Catalisador	Conversão em ésteres etílicos (%)
Branco	5,7 ± 1,5
MgO _{pp}	36,2 ± 2,4
MgO _{pp} -Fe ₃ O ₄	38,3 ± 2,3
MgO _{SG}	70,7 ± 2,1
MgO _{SG} -Fe ₃ O ₄	69,2 ± 2,3

Condições reacionais: razão molar álcool/óleo de dendê neutralizado de 9:1, 2% em massa de catalisador, temperatura de 150 °C e tempo 3h. Reações realizadas em triplicata.

As menores conversões em ésteres observadas para os catalisadores MgO_{pp} e MgO_{pp}-Fe₃O₄, quando comparada dos catalisadores preparados pelo processo sol-gel, já era esperado, pois apesar de ser método relativamente simples, a precipitação de hidróxidos fornece sólidos com baixa área superficial e com poucos defeitos. Estes últimos, desempenham papel fundamental na atividade catalítica do sólido^{7,8}.

Os catalisadores MgO_{SG} e MgO_{SG}-Fe₃O₄ sintetizados pelo método sol gel exibiram conversões em ésteres próximas a 70 %, significativamente superiores aos valores obtidos para os MgOs por precipitação. Isto se deve, possivelmente, as diferentes propriedades físico-químicas adquiridas como consequência do método de síntese. Este método possibilita a obtenção de materiais com partículas em escala nanométrica que exibam propriedades superiores em relação à área superficial, porosidade e incidência de defeitos topológicos. Com relação à síntese utilizada neste trabalho, duas etapas foram cruciais para potencializar estas propriedades. Primeiramente, a hidrólise do metóxido de Mg foi realizada em um meio contendo excesso de tolueno. A presença desse solvente mantém as espécies homogeneamente dispersas, impedindo que se agreguem durante a hidrólise, garantindo a formação de partículas em escala manométrica.

A outra etapa decisiva foi a desidratação do gel até o óxido. Essa etapa é crítica, pois costuma provocar processos de sinterização e danos à estrutura dos poros devido à interface vapor líquido criada no interior dos capilares do gel pela evaporação dos solventes. Isso resulta uma tensão superficial que cria um menisco côncavo no interior das redes. Quando o menisco reduz no corpo do gel, há um acúmulo de tração sob as paredes dos poros que os fazem encolher, colapsando parcialmente o gel. Por conta disso, a remoção dos solventes foi conduzida em condições

supercríticas, o que elimina a formação da interface vapor-solvente, preservando a textura e propriedades do gel^{7,9}.

Observa-se que a adição de magnetita, não influenciou de forma significativa na conversão em ésteres, no entanto vale ressaltar que o teor de MgO nos catalisadores modificados com magnetita são menores que nos catalisadores mássicos deste modo não podemos inferir se houve ou não a influência da magnetita nos estados eletrônicos do MgO.

Os catalisadores MgO_{pp}-Fe₃O₄ e MgO_{SG}-Fe₃O₄ mantiveram as propriedades magnéticas antes e após as reações de transesterificação. Eles apresentaram separação rápida e eficiente por meio de exposição ao campo magnético de um imã.

Os materiais estão sendo caracterizados para que com o objetivo de correlacionar suas propriedades físico-químicas e a atividade catalítica na transesterificação do óleo de dendê neutralizado com etanol.

4 – Conclusões

Catalisadores magnéticos básicos foram preparados pela adição de magnetita nas etapas anteriores a precipitação e hidrólise nos métodos de precipitação e sol-gel, respectivamente. Os catalisadores MgO_{SG} e MgO_{SG}-Fe₃O₄, atingiram melhores níveis de conversão, isto pode ser atribuído ao método de síntese utilizado. Foi possível separar os catalisadores magnéticos meio reacional por meio de exposição a um imã. O sólido MgO_{SG}-Fe₃O₄ apresentou-se um catalisador com potencial tecnológico quando empregado na transesterificação etanólica do óleo de dendê. As caracterizações físico-químicas dos materiais estão em andamento.

5 – Agradecimentos

À FAPESB pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio a pesquisa e ao CNPq/PIBIT pela bolsa de IC.

6 - Bibliografia

- ¹Anuar, M. R.; Abdullah, A. Z.; *Renew Sust Energ Rev* **2016**, *58*, 208.
- ²Chaudhuri, H.; Dasha, S.; Sarkar, A.; *New J. Chem* **2016**, *40*, 3622.
- ³Jacinto, M.J., Landers, R.; Rossi, L.M.; *Catal. Commun.*; **2009**, *10*, 1971
- ⁴Jun, C.H., Park, Y.J., Yeon, Y.R., Choi, J.R., Lee, W.R., Ko, S.J.; Cheon, J.; *Chem Commun* **2006**, *15*, 1619.
- ⁵Iida, H.; Takayanagi, K.; Nakanishi, T.; Osaka, T.; *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2007**, *314*, 274.
- ⁶Liu, C.; Lv, P.; Yuan, Z.; Yan, F.; Luo, W.; *Renew Energy*, **2010**, *35*, 1531.
- ⁷Utamapanya, S.; Klabunde, K. J.; Schlup, J. R.; *Chem Mater* **1991**, *3*, 175.
- ⁸Xu, C.; Enache, D. I.; Lloyd, R.; Knight, D. W.; Bartley, J. K.; Hutchings, G. J. *Catal. Lett* **2010**, *138*, 1.
- ⁹Reddy, C.; Reddy, V.; Oshel, R.; Verkade, J. G. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1310.