

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 Margaretti 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.



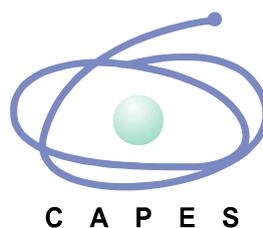
REALIZAÇÃO

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

Produção de ésteres metílicos de óleo de soja utilizando peneiras moleculares do tipo [CTA⁺]MCM-41 sintetizadas por diferentes metodologias

Vinícius Kothe (CEPESQ/UFPR, kothe.vinicius@gmail.com), Helton José Alves (UFPR – Palotina, helton.alves@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (CEPESQ/INCT/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br)

Palavras Chave: biodiesel, catálise heterogênea, [CTA⁺]MCM-41

1 - Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biodiesel. No ano de 2015, a produção brasileira foi de aproximadamente 3,6 bilhões de litros. A maior parte do biodiesel produzido no país é proveniente do óleo de soja (78,66 %), seguido de gordura bovina (14,17 %) e outros materiais graxos (4,85 %), sendo que as regiões centro-oeste e sul são responsáveis pela maioria desta produção¹.

No Brasil, o biodiesel é produzido pela rota catalítica homogênea. No entanto, o uso de catalisadores bifuncionais vem sendo estudado uma vez que eles promovem simultaneamente a reação de esterificação e transesterificação, possibilitando o uso de matérias-primas de menor valor agregado².

Processos catalíticos heterogêneos devem apresentar vantagens de cunho econômico e ambiental. Isso inclui a redução do número de etapas de purificação, a facilidade de recuperação da glicerina e do catalisador, a redução da geração de coprodutos e a possibilidade de reuso do catalisador por vários ciclos³.

Sólidos mesoporosos descobertos por volta dos anos 90 possuem atividade catalítica comprovada. As MCM-41 são peneiras moleculares termicamente estáveis e com elevada área superficial, possibilitando a maior presença de sítios cataliticamente ativos⁴. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e testar a [CTA⁺]MCM-41 como catalisador na produção de ésteres metílicos utilizando óleo de soja comercial como fonte de triacilgliceróis.

2 - Material e Métodos

Síntese dos catalisadores

Os sólidos foram obtidos de acordo com duas metodologias distintas. Na metodologia descrita por Grün⁵ (método G), inicialmente o direcionador de estrutura brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTA 99%) foi solubilizado em água ultrapura sob agitação. Posteriormente, foi adicionado uma solução contendo etanol absoluto (cossolvente) e hidróxido de amônio (NH₄OH 29%) como agente mineralizante. Por final, foi adicionado tetraetilortossilicato (TEOS 98% - fonte de silício). A mistura foi agitada por 2 h, filtrada e lavada com 400 mL de água ultrapura e seco em estufa a 70 °C por 24h.

Outro método para a síntese da peneira molecular foi proposto por Cheng e colaboradores⁶ (método C). Este método necessita de um tratamento hidrotérmico para a solubilização da sílica e formação dos cristais. A fonte de sílica utilizada foi Aerosil 380. A mistura reacional é composta pelo direcionador de estrutura (CTA 99%),

hidróxido de tetrametilamônio penta-hidratado (TMAOH.5H₂O 97%) como agente mineralizante e água ultrapura.

O CTA foi dissolvido em água juntamente com o TMAOH.5H₂O a 30 °C até a solução tornar-se límpida. Na sequência, a sílica foi adicionada e o meio reacional foi mantido sob agitação por 2 h. O gel resultante foi envelhecido por 24 h na temperatura ambiente e em seguida tratado em uma autoclave de aço inox revestida de teflon por 48 h a 150 °C. O material obtido foi filtrado, lavado com 400 mL de água e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

Calcinação do catalisador

Uma amostra do catalisador foi calcinada, visando observar o comportamento da estrutura mesoporosa na ausência do surfactante. Cerca de 1 g da amostra foi depositada em cadinho de porcelana e levado para mufla com taxa de aquecimento de 3 °C por minuto até 520 °C, permanecendo por 4 h nesta temperatura.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados, antes e após tratamento térmico por calcinação, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (FEI – Quanta 400), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR Varian 660) e por análise termogravimétrica (TA Instruments Q-500) para determinar a estabilidade térmica do material.

Teste catalítico

Foi utilizado um reator de aço inox com 60 mL de volume interno, submerso em banho de óleo e com agitação magnética. A reação foi conduzida a 70 °C, com tempo de residência no reator de 60 min, razão molar óleo:álcool de 1:12, 5% de catalisador em relação a massa do óleo e com registro de pressão autógena. Após o término da reação, o reator foi retirado do banho e aguardou-se até que chegasse à temperatura ambiente. As fases foram centrifugadas para a separação do sólido e da fase orgânica. As fases orgânicas foram separadas por centrifugação, o solvente em excesso foi retirado em evaporador rotativo e a porção éster formada foi analisada por cromatografia de permeação em gel (CPG).

3 - Resultados e Discussão

A **Figura 1** apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível observar para os sólidos do método G a formação de partículas esféricas com distribuição homogênea e diâmetro inferior a 1 µm, típicas da MCM-41. Por sua vez, as imagens de MEV dos sólidos obtidos pelo método C revelaram partículas com morfologia irregular e tamanhos variados. A obtenção do material com partículas irregulares pode estar associada à fonte de sílica utilizada (pirolisada), sendo esta difícil de solubilizar. Desta forma, a solubilização da sílica é procedida pela formação

rápida de um grande número de núcleos que levam à produção de aglomerados de partículas pequenas.

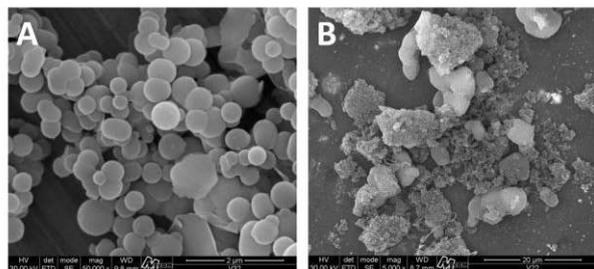


Figura 1. Micrografia dos catalisadores obtidos pelos métodos Grün e Cheng (A e B respectivamente).

As análises térmicas (**Figura 2**) apresentam a perda de massa e estabilidade térmica do catalisador. Nota-se a presença de três regiões de perda de massa: a) região 1, associado à perda de água fisicamente adsorvida (entre 100-150 °C); b) região 2, entre 150 e 350 °C, relacionado à decomposição do surfactante CTA⁺; c) região 3, registrado acima de 500 °C e associado à desidratação dos grupos silanóis (SiOH)^{4,7}.

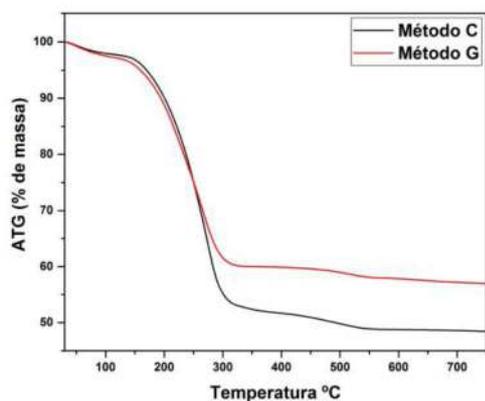


Figura 2. Termogramas dos catalisadores obtidos pelos métodos Grün e Cheng.

Os espectros obtidos na região do infravermelho (**Figura 3**) apresentam uma banda larga acima de 3400 cm⁻¹ e esta é atribuída a presença do grupo funcional O-H livre ou associado (grupos silanóis ou moléculas de água adsorvidas). As bandas em 2915 e 2845 cm⁻¹ são relacionadas a vibrações de deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados ao carbono em C-H alifáticos (CH₂ e CH₃). As bandas fundamentais da MCM-41 são encontradas na região entre 1400 e 400 cm⁻¹. Em 1215 e 1060 cm⁻¹ observam-se bandas referentes ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si e uma banda na região de 795 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico da mesma ligação.

Os catalisadores calcinados foram avaliados pelas mesmas técnicas de caracterização descritos anteriormente e observou-se que não houve alteração morfológica na estrutura do sólido.

As taxas de conversão em ésteres metílicos obtidas foram similares para ambos os catalisadores utilizados, sendo que a porcentagem em ésteres determinada foi superior a 95%.

Um teste de reuso foi conduzido a fim de verificar a estabilidade do catalisador para diversos ciclos catalíticos, porém a taxa de conversão em ésteres não se manteve e a

conversão no primeiro e segundo reuso foi nula. O mesmo ocorreu para o catalisador calcinado, onde não houve conversão em ésteres. Em paralelo foi realizado um experimento onde o catalisador foi substituído pelo reagente CTA *in natura*, a fim de verificar se este era o responsável pela atividade catalítica. Este teste não produziu ésteres metílicos, ou seja, o catalisador apenas é ativo quando o surfactante está ocluído nos mesoporos.

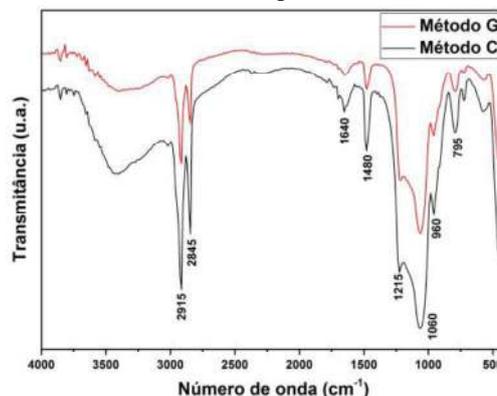


Figura 3. Espectros obtidos na região do infravermelho dos catalisadores.

A atividade catalítica pode estar relacionada com a presença do surfactante no interior dos mesoporos e sua remoção inativa o catalisador. A interação dos cátions CTA⁺ com ânions SiO⁻ pode ser a responsável pela atividade do catalisador.

4 – Conclusões

Os catalisadores produzidos por ambos os métodos foram corretamente sintetizados. As análises morfológicas concluem que as partículas formadas estão de acordo com a literatura. Os termogramas indicam que o catalisador *in natura* possui estabilidade até aproximadamente 250 °C, iniciando a decomposição do direcionador orgânico acima desta temperatura. Os espectros de infravermelho apresentam bandas típicas da [CTA⁺]MCM-41 com a presença do direcionador orgânico sendo comprovada por bandas na região de 2915 e 2845 cm⁻¹. A calcinação não danificou a estrutura do sólido, apenas removeu o material orgânico que estava presente.

Os testes catalíticos indicaram boa atividade do sólido apenas no primeiro uso. Nos demais testes (catalisador reciclado e calcinado) não houve conversão.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do Paraná e a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

- 1 ANP – Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Boletim mensal – agosto de 2016.
- 2 Yan, S., *et al.* Appl. Catal., A: General 2009, 353, 203.
- 3 Santacesaria, E. *et al.*, Energy Fuels 2008, 22, 207.
- 4 Essayem, N. *et al.* J. Catal. 2010, 276, 190.
- 5 Grün, M. *et al.* Micropor. Mesopor. Mater. 1999, 27, 207.
- 6 Cheng, C-F. *et al.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997, 31, 1, 193.
- 7 Beck, J.S. *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10834.