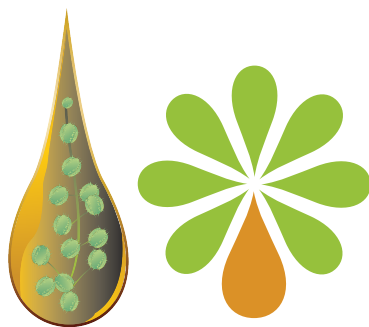


ISBN 978-85-65615-02-0



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)
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
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



G-ÓLEO

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.

Rede Brasileira de Tecnologia de

BioDiesel



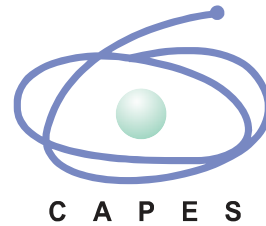
REALIZAÇÃO

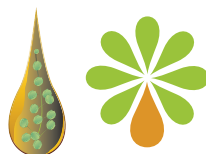
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

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

Estabilidade térmica do biodiesel de castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*)

José Sebastião Cidreira Vieira (EQ-UFRJ/IFMA-Campus Zé Doca, sebastiaocidreira@ifma.edu.br), Adel Bakkour (IQ/UFRJ, adelbakkour9@gmail.com), Bruno Bezerra Macedo (IMA-UFRJ, brunobezerramacedo88@hotmail.com), Ana Lúcia de Lima (IQ/UFRJ, quimicaanalucialima@gmail.com), Célia Machado Ronconi (IQ/UFF, cmronconi@id.uff.br), Cláudio José de Araújo Mota (IQ e EQ/UFRJ, cmota@iq.ufrj.br)

Palavras Chave: óleos vegetais, esterificação, transesterificação, biodiesel, estabilidade térmica.

1 - Introdução

O Brasil apresenta grande potencial para a produção de energias renováveis. A produção de biodiesel em larga escala está atrelada diretamente ao controle suas propriedades visando atender os padrões de qualidade deste insumo energético. O principal empecilho que dificulta a aplicação do biodiesel é sua instabilidade à oxidação¹.

A instabilidade oxidativa exerce forte influência na qualidade do biodiesel principalmente em decorrência de longos períodos de armazenamento. O biodiesel é susceptível à degradação oxidativa e microbiana ao longo de seu processamento. Ela pode provocar graves consequências para os motores de combustão interna dos automóveis e para o mercado consumidor^{1,2}. A resistência oxidativa do biodiesel não é ocasionada somente pela presença do ar e da luz, mas também, devido a inúmeros fatores até inclusive a composição química, as condições de armazenamento e sua sensibilidade de reagir com o oxigênio ligado ao combustível com o ar atmosférico.

Na literatura encontraram-se artigos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de dendê, do pinhão manso, do babaçu. Por outro lado, não se encontrou referências do período de indução e caracterização do biodiesel obtido a partir do óleo de castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*). Assim, neste estudo primou-se pela investigação da capacidade à oxidação e armazenamento deste biodiesel ao longo de 8 meses. Dentre os impactos negativos resultantes da instabilidade oxidativa do biodiesel destacam-se a elevação na viscosidade cinemática, elevada acidez e a formação de compostos poliméricos. A oxidação é um aspecto relevante no ciclo existencial do biodiesel e sua produção em larga escala depende diretamente do controle de seus parâmetros de controle de qualidade.

2 - Material e Métodos

As análises físico-químicas do óleo de castanha do Pará (LCP) foram determinadas em termos de índice acidez (IA), teor de umidade (%H₂O) e índice de saponificação (Is). Para reduzir os ácidos graxos livres (AGL) contidos no LP in natura realizou-se a esterificação ácida do referido óleo conforme recomendam Carmo et al., 2008⁴ e Borges et al., 2012⁴ e posterior transesterificação básica. A Figura 1 mostra a sistemática do processo de esterificação ácida.

A rota reacional para processamento do biodiesel de LCP esterificado consistiu de 0,26 mol de LCP, 1,56 mol de metanol, razão molar entre LCP e MeOH de 1: 6, 1% de catalisador (NaOH) em relação à massa base de LCP, temperatura na faixa de 55 ± 5°C e tempo reacional de 90 minutos.

A mistura reacional foi transferida para um funil de decantação para separação de fases. O éster metílico obtido

foi lavado com solução acidulada de H₂SO₄ a 0,5 mol.L⁻¹, seguida de sucessivas lavagens com água fervente. O biodiesel obtido foi filtrado numa coluna contendo adsorventes naturais para eliminação de materiais sedimentáveis.

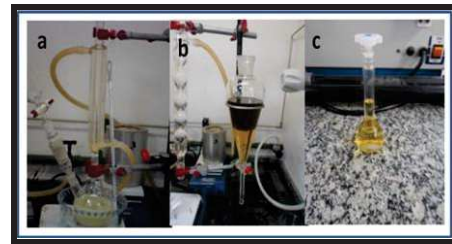


Figura 1 – Etapas do processo de esterificação do LCP

Fonte: Próprio autor

Legenda: (a) – LCP em processo de esterificação ácida, (b) – LCP esterificado em fase de decantação para separação de fases e (c) – LCP totalmente esterificado.

O LCP in natura e o biodiesel obtido a partir do LCP esterificado foram submetidos a análise termogravimétrica e sua derivada primeira (TGA/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas foram obtidas através do método não isotérmico de análise, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosferas dinâmicas de ar (para TGA/DTG) e nitrogênio (para DSC) com vazão de 50 mL.min⁻¹ no intervalo de 28 – 700°C. Para os ensaios de TGA/DTG utilizou-se cadinho de platina (Pt) enquanto para os ensaios de DSC utilizou cápsula de alumínio (Al) contendo aproximadamente 5mg da amostra analisada em ambos os casos.

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 ilustra os resultados físico-químicos revelados para o óleo de castanha do Pará bruto e tratado. Nela observa-se que o óleo bruto apresentou elevado teor de ácidos graxos livres (2,71 ± 0,11) e teor de umidade em torno de 0,33% (± 0,4). No decurso do processo de transesterificação tais AGL podem neutralizar o catalisador gerando sabão e efluentes indesejáveis.

Tabela 1- Caracterização do óleo de *Bertholletia excelsa*

Parâmetros de qualidade	Valores médios do óleo	
	Bruto	Tratado
Umidade (%)	0,33 (±0,4)	0,81(±0,22)
IA (MG KOH/g)	5,38 (±0,22)	1,98(±0,02)
AGL (%AO)	2,71(±0,11)	0,98(±0,01)
Is(MG KOH/g)	220-228	220-228

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 1 observou-se que o índice de acidez e o teor de AGL reduziu em torno de 36,8% e 36,16% respectivamente. Por outro lado, observou-se uma elevação significativa no teor de umidade. Possivelmente devido a geração de água durante a fase de esterificação e que não foi separada eficientemente. Uma alternativa plausível para corrigir essa anomalia é submeter o LCP esterificado ao processo de desumidificação.

A Figura 2 mostra as curvas TG/DTG e DSC do biodiesel metílico do óleo de castanha do Pará. Elas revelaram um patamar de estabilidade térmica em torno de 200°C e evidenciaram o processo de decomposição térmica em duas etapas com T_{onset} 200 e 387°C aproximadamente e perda de massa em torno de 11,11% e 88,89% respectivamente. A transição térmica em $T_{onset}=200^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuído à decomposição de mono, di e triglicerídeos e glicerol. Em $T_{onset}=387^{\circ}\text{C}$ pode referir-se à decomposição dos ésteres metílicos.

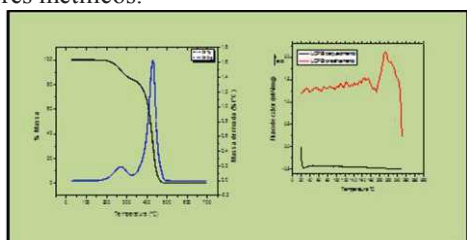


Figura 2 – Curvas TG/DTG e DSC do biodiesel de castanha do Pará.

Fonte: Próprio autor.

A análise calorimétrica do biodiesel metílico revelou pequenas transições exotérmicas não significativas em 65°C, 120°C, 145°C e 150°C que provavelmente representam a vaporização de ácidos graxos não transesterificados e glicerol e que permanecem na forma de monoglicerídeos (0,69%), diglicerídeos (0,13%) e triglicerídeos (0,001%), além do có-produto, glicerol (0,202%). Também observou-se na Figura 7, uma transição exotérmica bastante significativa em $T_{onset}=200^{\circ}\text{C}$ possivelmente associada à vaporização e combustão dos ésteres metílicos que representam 98% de conversão.

Com a finalidade de se investigar os componentes químicos do óleo de castanha do Pará in natura e do biodiesel, tais materiais foram caracterizados através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC). As Figuras 3^a e 3^b mostram os cromatogramas revelados ao longo da referida análise.

Na Figura 3a, observou-se nos tempos de retenção abaixo de 5 minutos e entre 6-15 minutos os picos revelados representam os componentes químicos do óleo de castanha do Pará. De acordo com Cibele e com base nos resultados obtidos pela técnica HPLC o material estudado contém ácido palmítico (12,34%), ácido esteárico (1,48%), ácido linolênico (48,68%) e ácido oleico (37,50%).

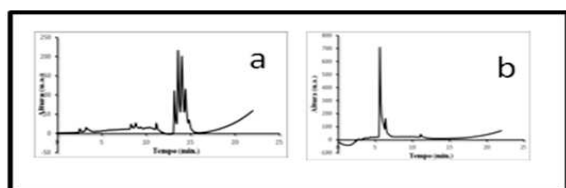


Figura 8 – HPLC do óleo de castanha do Pará in natura (a) e do biodiesel (b).

Fonte: Próprio autor

A Figura 3b ilustra os cromatogramas para o biodiesel obtido a partir do LCP esterificado. Comparando-se os cromatogramas das Figuras 3a e 3b pode-se inferir que os picos referentes aos tempo de retenção 5,17 minutos e 6,20 minutos da Figura 3b são ésteres metílicos de ácidos graxos. Já o pico alusivo ao tempo de retenção em 11,4 minutos representa o glicerol uma vez que houve 97% de conversão de biodiesel em relação à massa de LCP utilizada no processo de transesterificação. As Figuras 3a e 3b justificam o comportamento revelado pelo LCP e pelo biodiesel ao longo dos ensaios termogravimétricos que foram submetidos.

4 – Conclusões

Os resultados revelados ao longo da caracterização do óleo e do biodiesel de castanha do Pará nos permitiram inferir que:

O processo de esterificação ácida do LCP foi efetivo, pois, reduziu o teor de AGL de 2,71% ($\pm 0,11$) para 0,98% ($\pm 0,01$). Por outro lado, houve acréscimo no teor de água de 0,33 ($\pm 0,4$) para 0,88 ($\pm 0,22$) provavelmente em face de uma desumidificação não efetiva durante a separação de fases.

As curvas TG/DSC para o LCP apresentaram estabilidade térmica em torno de 237°C. Já para o biodiesel obtido a partir do LCP esterificado revelou estabilidade térmica iguala 200°C. As curvas DSC do LCP e do biodiesel exibiram perfis calorimétricos distintos. O LCP apresentou estabilidade térmica em torno de 190°C e o biodiesel contendo antioxidante tocoferol contido no LCC (óleo de castanha do Pará) revelou uma considerável estabilidade térmica em torno de 200°C. Por outro lado, o biodiesel sem antioxidante revelou uma baixíssima estabilidade térmica conforme indicou os ensaios realizados ao longo da caracterização do biodiesel.

A caracterização através da técnica de HPLC mostrou que o LCP foi convertido em biodiesel em torno de 97% indicando que o processo de esterificação ácida é viável para obtenção de biodiesel a partir do óleo de castanha do Pará

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro concedido pelo CAPES, CNPq, FAPERJ e PROQUALIS do IFMA-Campus Zé Doca.

6 - Bibliografia

- ¹SHAHABUDDIN, M. et al. An experimental investigation in to biodiesel oxidation and property determination. Journal Energy, vol. 44, p.616-622, ago. 2012.
- ²DAMASCENO, S. S. et al. Caffeic and ferulic acids: na investigation antioxidants on the stability of soybean biodiesel. Journal Fuel, vol. 107, p. 641-646, may.20013.
- ³ILERI, E., KOCAR, G. Investigação do efeito de aditivos antioxidantes em emissões de NO_x de um motor a diesel com biodiesel. Revista Combustível, vol. 125, p. 44-49, jun. 2014.
- ⁴Mc CORMICK, R. L. et al.. Fatores que afetam a estabilidade do biodiesel em vários ensaios padrão acelerados. Journal Combustivel processing technology, vol. 88, 2007, p. 651-657.