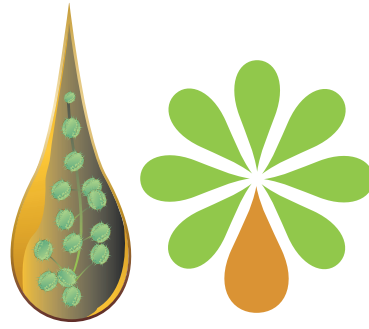


ISBN 978-85-65615-02-0



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



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



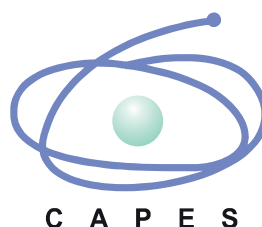
REALIZAÇÃO

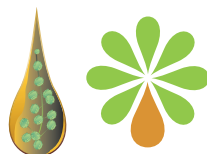
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

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

Obtenção de acetais de glicerol e dietilenoglicol via zeólita beta

Yolanda da Silva Penha Pessanha (TPQB/UFRJ, yolandaspp@gmail.com), Vinicius Rossa (TPQB/UFRJ, vinyrossa@gmail.com), Willian Melo Poubel (DERU/UFES, willian.poubel@ufes.br), Donato Alexandre Gomes Aranda (DEQ/UFRJ, donato.aranda@gmail.com)

Palavras Chave: Glicerol, acetais de glicerol, h-bea, planejamento de experimentos

1 - Introdução

O histórico de adição do biodiesel ao óleo diesel reflete, entre outras coisas, o crescimento da produção de oleaginosas para fins energéticos, sobretudo o uso mais intensivo da capacidade instalada das usinas para a produção do biocombustível. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis¹.

Uma das metas no setor industrial moderno é o reaproveitamento ou a exploração de produtos secundários provenientes dos processos industriais, principalmente os resíduos destinados à disposição².

A reação de acetalização tem sido pesquisada devido ao potencial uso dos produtos como aditivos na gasolina e na mistura biodiesel/óleo diesel, devido à redução na viscosidade³. Os acetais de glicerol, também conhecidos como glicerol formal são usados como surfactantes, aromatizantes, desinfetantes, em cosméticos como em fragrâncias, na indústria de alimentos na indústria farmacêutica⁴. Os acetais oriundos de reação com formaldeído possuem baixo ponto de fulgor, portanto, não podem ser utilizados como aditivo na mistura biodiesel e diesel para motores do ciclo diesel⁵.

A reação química que representa a produção dos acetais pela acetalização do glicerol com formaldeído é dada por:



onde **A**, **B**, **C** e **D** correspondem respectivamente ao glicerol, ao formaldeído, aos acetais de glicerol (isômeros de cadeia) e à água. O "H⁺" refere-se à catálise ácida⁴.

O planejamento de experimentos é útil para mensurar influências de uma ou mais variáveis na resposta de um processo, sendo a única fonte de predição de interação entre os fatores⁶. Para avaliar o melhor modelo, robusto e representativo estatisticamente, é necessário avaliar três condições na seguinte ordem:

- 1) Soma dos quadrados, no qual a Prob >F tem que ser menor do 0,05;
- 2) *Lack of Fit*, o qual Prob >F tem que ser maior do que 0,05;
- 3) R² e R² ajustado, os quais devem ser os mais próximos do valor unitário.

Neste trabalho foi estudada a produção dos compostos 5-hidróxi-1,3-dioxana e 4-hidróxi-1,3-dioxolana pela reação de acetalização de glicerol com formaldeído na presença de catalisador ácido (H-BETA).

2 - Material e Métodos

O catalisador H-BETA (ZEOLYST S. A., SAR 19) foi calcinada a 500°C/4 h, rampa de 10°C/min e armazenada a 100°C até o momento das reações.

O método de análise fatorial 2³ mais 3 pontos centrais (total de 11 reações) foi utilizado para a realização dos estudos da influência das variáveis no sistema reacional de 100mL de volume, capacidade nominal do reator, modelo 4848 da *Parr Instrument Company*. As variáveis dependentes foram selecionadas de acordo com a publicação da literatura de Agirre *et al* (2011), que não utilizou a ferramenta estatística para analisar os efeitos da temperatura (80 °C, 90 °C e 100 °C), da razão molar entre o glicerol e o formaldeído (1:1; 2:1 e 3:1) e da agitação, em rotações por minuto (1250 rpm e 1750 rpm); com tempo reacional de 50 minutos até 800 minutos (13h 20 min) usando a resina Amberlyst 47. A fim de ampliar o campo pesquisado, a temperatura inferior do sistema a ser avaliado foi reduzida de 80 °C (do texto de referência) para 60 °C, proposta para o nível (-1) do presente texto. A partir dos dados acima, foi preciso adaptar o intervalo de estudo da variável agitação, pois o limite do sistema do reator modelo 4848 é de 700rpm. Desta forma, surgiu o interesse de se avaliar a influência da agitação mecânica em sistemas de agitação mediana. Sendo assim, a faixa avaliada foi de 400 rpm e 700 rpm para o par ordenado (-1; +1) dos níveis de agitação mecânica do sistema.

O glicerol, da VETEC (99.5%) foi escolhido como reagente limitante da reação, uma vez que a conversão dele foi avaliada no GC-FID, usando a coluna CARBOWAX. Aliado a isto, foi estabelecido a massa fixa de 20 gramas de glicerol ou 0,2174 mol, pois tal fração é a quantidade mínima do reagente que o agitador consegue movimentar. Então, a razão molar do sistema a ser avaliado foi partir da razão estequiométrica em direção ao excesso do aldeído, isto é, as razões molares entre o glicerol e o formol da PROQUÍMIOS (36%) avaliadas foram 1:1 e 1:4, referentes ao nível inferior (-1) e o nível superior (+1) respectivamente.

A massa de catalisador também foi atribuída como variável independente do sistema, pois o objetivo era saber se a reação ocorreria. A massa de catalisador usada foi 5% em massa em relação à massa do reagente limitante, logo foram adicionados 1,0 grama de zeólita a cada reação. Todas as reações do planejamento experimental foram feitas com tempo fixo de 2 horas.

Os dados de conversão (X_A%) oriundos das análises cromatográficas foram usados no software Design Expert da Stat-Ease versão 9, com licença para UFRJ.

3 - Resultados e Discussão

Observa-se na Tabela 1 que a reação de menor rendimento foi a primeira reação (-1,-1,-1). Seis experimentos resultaram em conversões na faixa de 43-46%, inclusive os experimentos do ponto central. A reação de melhor rendimento foi a reação do experimento 4, (+1,+1,-1).

Tabela 1. Matriz de respostas para experimentos com a zeólita H-BEA.

Reação	a ₁	a ₂	a ₃	T (°C)	Razão molar	Agitação (rpm)	Resposta Conversão (X _A %)
1	-1	-1	-1	60	1:1	400	26,59
2	1	-1	-1	100	1:1	400	61,29
3	-1	1	-1	60	1:4	400	45,99
4	1	1	-1	100	1:4	400	68,07
5	-1	-1	1	60	1:1	700	28,22
6	1	-1	1	100	1:1	700	46,22
7	-1	1	1	60	1:4	700	43,08
8	1	1	1	100	1:4	700	62,95
9	0	0	0	80	1:2,5	550	45,71
10	0	0	0	80	1:2,5	550	43,74
11	0	0	0	80	1:2,5	550	43,30

A Tabela 2 mostra os rendimentos e as seletividades obtidas em cada experimento realizado com uso da zeólita H-BEA como catalisador. É válido salientar que a simbologia R6 e S6 referem-se ao rendimento e a seletividade para a formação do composto 5-hidróxi-1,3-dioxana, ao passo que, R5 e S5 ilustram o rendimento e a seletividade para o composto 4-hidróxi-1,3-dioxalana. Enfim, R2 e S2 indicam o rendimento e a seletividade para a geração do dietilenoglicol, subproduto de valor comercial, não esperado para tal processo, caracterizado por GC-MS.

Tabela 2. Rendimento e Seletividade uso da zeólita H-BETA.

Reação	R6 (%)	R5 (%)	R2(%)	S6(%)	S5(%)	S2(%)
1	15,02	18,39	66,59	6,77	16,92	76,31
2	82,39	3,89	13,73	96,17	0,56	3,27
3	12,17	31,60	56,22	7,05	27,63	65,32
4	44,58	24,15	31,27	54,58	14,54	30,88
5	15,49	18,18	66,33	7,14	16,19	76,67
6	58,48	9,86	31,66	71,65	4,79	23,57
7	11,58	33,91	54,51	6,71	31,82	61,46
8	36,40	27,74	35,86	40,57	19,80	39,63
9	24,13	28,28	47,59	19,50	24,83	55,68
10	22,07	29,24	48,69	16,90	26,50	56,61
11	23,87	28,28	47,85	18,98	25,49	55,53

Pode-se concluir, a partir dos dados acima, que as condições utilizadas no experimento 2 cuja conversão foi de 61,29%, convergiram na maior seletividade de formação do produto desejado 5-hidróxi-1,3-dioxana (S6 = 96,17%). O sexto experimento (X_A = 46,22%) apresentou a segunda maior seletividade para a formação deste mesmo produto (S6 = 71,64%) e o segundo maior rendimento (R6 = 58,48%). A reação 4, de maior conversão, apresentou rendimento de 44,58% para a formação do produto 5-hidróxi-1,3-dioxana (R6) e 24,15% para o produto 4-hidróxi-1,3-dioxalana (R5), não mostrou alta seletividade na formação de ambos.

O resultado do tratamento estatístico dos dados mostrou que o modelo que analisa os efeitos principais, modelo linear, foi o mais representativo na validação do planejamento de experimentos com a zeólita H-BETA. A

Tabela 3 mostra os resultados obtidos na Análise de Variância do sistema estudado.

Tabela 3. ANOVA da zeólita H-BETA.

Resumo da ANOVA para H-BEA		
	Prob>F	p-valor
Soma dos quadrados	0,002	Significativo
Lack of Fit	0,0673	Não significativo
R ²	0,9301	
R ² Ajustado	0,9001	
R ² Predito	0,7861	

O modelo de efeitos principais gerou valores de R² e R² ajustado maior do que 0,9. É válido lembrar que os valores de R² e R² ajustado são medidas que demonstram quão bem o modelo estatístico explica ou está adequado aos dados fornecidos. No entanto, na indústria, é necessário saber informações mais amplas, ou seja, não se deseja fazer somente regressões lineares a fim de explicar dados conhecidos. É preciso construir um modelo robusto para explicar dados desconhecidos ou futuros.

A Equação 2 ilustra a o planejamento fatorial em variável codificada, onde T é a temperatura, R refere-se a razão molar e S, a agitação.

$$X_A (\%) = 46,838 + 11,837T + 7,22R - 2,68S \quad (\text{Equação 2})$$

4 – Conclusões

O uso da ferramenta estatística de modelo fatorial contribuiu para avaliar as influências das variáveis do processo, mostrando que a variável temperatura é mais significativa dentre as três. O experimento de maior conversão X_A (%) do glicerol em produtos foi a reação 4 utilizando a zeólita BETA nas seguintes condições (+1,+1,-1), neste caso a conversão X_A foi 68,07%. Através da análise de variância, pode-se concluir que o modelo de efeitos principais atende aos requisitos necessários, demonstrando que a resposta gerada está dentro do intervalo de confiança de 95%, sendo representado pela curva de distribuição Normal ou Gaussiana.

5 – Agradecimentos

TPQB/UFRJ e PROCAT.

6 - Bibliografia

- Pessanha, Y. S. P. P., **Dissertação de Mestrado** TPQB/UFRJ, 2016.
- Casiello, M.; Monopoli, A.; Cotugno, P.; Milella, A.; Dell'Ana, M. M.; Ciminale, F.; Nacci, A. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 99-106, Janeiro 2014.
- Royon, D; Locatelli, S; Gonzo, E.E. *Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone*. **Journal of Supercritical Fluids**, v.58,p. 88-92, 2011.
- Agirre, I.; García, I.; Requies,J.; Barrio, V.L.; Güemez,M.B.; Cambra,J.F.; Arias,P.L. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 3636-3642, Maio 2011.
- DufrayeR, C. R.; Carrim, A. J. I. **Revista eletrônica de Educação da Faculdade Araguaia**, n. 6, p. 1-10, 2014.
- Calado, V.; Montgomery, D.C. *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*. Rio de Janeiro: e-papers,2003. ISBN 85-87922-83-1.