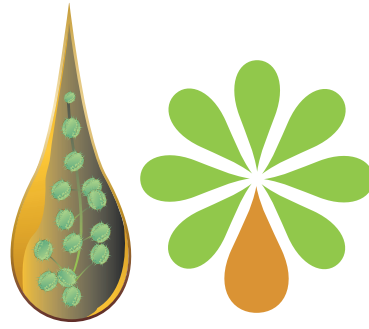


ISBN 978-85-65615-02-0



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



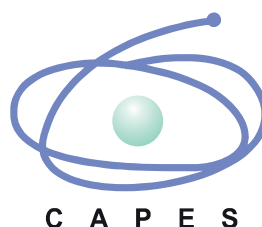
REALIZAÇÃO

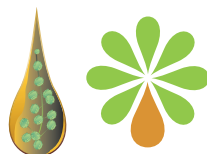
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

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

Ajuste de parâmetros UNIFAC para a predição do equilíbrio líquido-líquido do meio reacional do biodiesel etílico

Guilherme Duenhas Machado (DEQ/UTFPR-LD, guilhermed@utfpr.edu.br) e Donato Alexandre Gomes Aranda (DEQ/UFRJ, donato@eq.ufrj.br)

Palavras Chave: biodiesel, equilíbrio de fases, ELL, etanol, UNIFAC

1 - Introdução

No processo convencional de produção de biodiesel por transesterificação, o glicerol gerado no processo induz a formação de duas fases, uma com elevada concentração de glicerol e outra rica em biodiesel, sendo que o álcool não reagido se distribui em ambas as fases.

A pureza do biodiesel afeta diretamente suas propriedades e normas rigorosas como a europeia EM 14214, por exemplo, estipula um valor máximo admissível de 0,02 % de glicerol livre no biodiesel. (França et al. 2009).

Entretanto, o conhecimento do comportamento entre as fases por meio de dados de equilíbrio para tais sistemas tornou-se disponível apenas nos últimos anos, sendo que a maioria emprega metanol como álcool reagente. No contexto brasileiro, o etanol também deve ser avaliado, seja por sua disponibilidade, preço e, principalmente, pela possibilidade de se gerar um biodiesel plenamente renovável.

Na literatura, a modelagem termodinâmica foca nos modelos UNIQUAC e NRTL. Tais modelos podem prever o equilíbrio para cada sistema separadamente, sendo os parâmetros de interação são distintos e únicos.

Por outro lado, o modelo termodinâmico de contribuição de grupos UNIFAC poderia ser utilizado para prever o comportamento das fases em equilíbrio de sistemas reacionais de biodieseis formados a partir de diferentes tipos de óleos vegetais.

Nesse contexto, o presente trabalho visa contribuir com o tema, fornecendo parâmetros de interação generalizados do modelo termodinâmico UNIFAC de um novo subgrupo específico para o etanol (CH₃CH₂OH), referenciado aqui como EtOH.

2 - Material e Métodos

Para garantir o equilíbrio termodinâmico de um sistema é necessário que o equilíbrio químico seja atingido, sendo os potenciais químicos de cada um dos componentes do sistema devem ser iguais independente da fase em que se encontre, como visto na equação 1 (Poling et al. 2001).

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) \dots = \mu(\pi) \quad (1)$$

Sabendo que o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar (Prausnitz, 1999), a fugacidade (f) é dada como função auxiliar da energia livre de Gibbs em termos de potencial químico, representada pela equação:

$$dG = RTd(\ln f_i) \quad (2)$$

Desta forma chega-se ao critério de equilíbrio químico para sistemas fechados baseando-se na isofugacidade de cada componente:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \dots = f_i^\pi \quad (3)$$

Os ésteres de ácidos graxos etílicos (biodiesel) são considerados como um único composto chamado pseudocomponente. A partir da composição em ácidos graxos de cada óleo vegetal, uma média ponderada da massa molar e subgrupos foi aplicada, com referências como pode ser visto na Tabela 1:

Tabela 1. Médias ponderadas dos subgrupos UNIFAC e massas molares dos biodieseis considerados neste trabalho.

Biodiesel	Subgrupo				Massa molar (g/mol)	Referência
	CH ₃	CH ₂	CH=CH	CH ₂ COO		
Soja	2,00	13,87	1,49	1,00	307,38	Mesquita et al. 2011
Canola	2,00	14,27	1,31	1,00	308,57	Oliveira et al. 2011
Palma	2,00	14,89	0,67	1,00	300,31	Rostami et al. 2012
Pinhão	2,00	14,30	1,18	1,00	305,52	Silva et al. 2013
Macaúba	2,00	14,66	0,92	1,00	303,73	Basso et al. 2013
Algodão	2,00	13,86	1,32	1,00	302,89	Mesquita et al. 2012
Crambe	2,00	17,12	1,13	1,00	343,64	Basso et al. 2012
Girassol	2,00	13,79	1,54	1,00	307,45	Mesquita et al. 2011

Tais referências foram usadas no ajuste dos parâmetros dos óleos vegetais considerados, excetuando-se o Macaúba, o qual é utilizado na validação, sendo este estendido apenas ao subgrupo etanol, mantendo-se constantes os valores UNIFAC - LL.

A partir da minimização da seguinte função objetivo dependente da fração mássica dos componentes:

$$FO_{\min} = \sum_f \sum_n \sum_i^{Nc_n} \left[(w_{in}^{p,exp} - w_{in}^{p,calc})^2 \right] \quad (4)$$

O suplemento XSEOS (Castier e Amer, 2011) foi utilizado na avaliação da atividade (Inggamma) do modelo UNIFAC por meio do software Microsoft® Excel. Os parâmetros UNIFAC - LL foram obtidos de Magnussem et al. 1981.

3 - Resultados e Discussão

A metodologia foi inicialmente aplicada na predição do equilíbrio a partir dos parâmetros de interação UNIFAC - LL e pelos parâmetros obtidos por Bessa et al. 2016.

Posteriormente, um novo subgrupo de interação que represente o etanol (EtOH) foi proposto e seus parâmetros ajustados, respeitando os parâmetros UNIFAC - LL para os grupos/subgrupos formadores dos demais componentes do meio reacional.

Na Tabela 2, pode-se notar o erro quadrático médio percentual (EQM %) para os sistemas considerados quando se compara os valores calculados a partir dos parâmetros da literatura (UNIFAC -LL; Bessa et al. 2016) e os parâmetros do ajuste com o novo subgrupo EtOH deste trabalho frente aos dados experimentais disponíveis.

Tabela 2. Desvio médio entre a literatura e o ajuste deste trabalho frente os dados experimentais.

Biodiesel	T (°C)	Erro quadrático médio (EQM%)		
		UNIFAC - LL	Bessa et al. 2016	Este trabalho (EtOH)
Soja	20	21,07	4,68	0,98
	50	30,30	2,77	2,08
Canola	30	4,41	2,75	2,13
	25	4,62	3,25	0,73
Palma	50	4,61	2,54	0,76
	30	5,62	4,04	1,34
Pinhão	45	5,83	4,01	0,85
	60	15,33	5,09	1,55
Macaúba	25	5,22	3,49	0,87
	20	5,16	4,49	1,20
Algodão	40	5,72	4,45	0,96
	60	5,59	4,13	0,87
Crambe	25	11,00	4,76	1,50
	45	10,07	5,69	1,14
Girassol	25	3,53	2,99	0,92
	40	4,17	3,54	1,23
EQM% médio		8,89	3,92	1,20

Pela Tabela 2, de forma geral, os desvios entre os dados de equilíbrio calculados com os parâmetros UNIFAC - LL e os dados experimentais são consideráveis, e não podem descrever adequadamente o equilíbrio entre as fases. Pode ser notado também que os desvios deste trabalho tiveram os menores valores para todos os biodieseis considerados.

O estudo de Bessa et al. 2016 gerou desvios menores frente aos cálculos feitos a partir pelos parâmetros UNIFAC - LL, mas mostraram desvios superiores quando comparado aos resultados deste trabalho (3,92% contra 1,20%).

Bessa et al. 2016 fizeram um reajuste de todos os parâmetros dos grupos envolvidos e, adicionalmente, para um novo grupo hidroxila deste radical ligado ao glicerol. Na sequência, a Figura 1 mostra dois diagramas ternários gerados a partir dos dados de equilíbrio de fases calculados e na Tabela 3, tem-se os parâmetros ajustados.

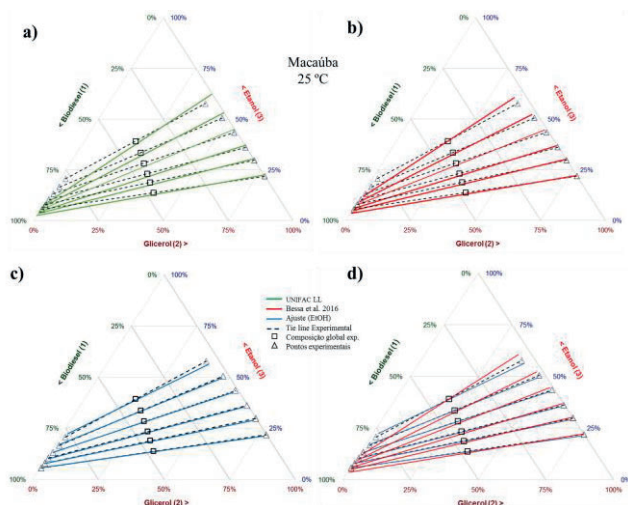


Figura 1. Diagramas ternário de equilíbrio na fase líquida para o biodiesel etílico de macaúba a 25 °C. Comparação do ajuste de tie lines deste trabalho (a) e outros modelos da literatura com os dados experimentais (b, c e d).

Tabela 3. Matrix de parâmetros usados neste trabalho com o ajuste do subgrupo EtOH.

Subgrupo	CH ₃	CH ₂	CH	CH=CH	OH	CH ₂ COO	EtOH
R _k	0,90	0,67	0,45	1,12	1,00	1,68	2,11
Q _k	0,85	0,54	0,23	0,87	1,20	1,42	1,97
CH ₃	0,00	0,00	0,00	74,54	644,60	972,40	3582,81
CH ₂	0,00	0,00	0,00	74,54	644,60	972,40	3582,81
CH	0,00	0,00	0,00	74,54	644,60	972,40	3582,81
CH=CH	292,30	292,30	292,30	0,00	724,40	-577,50	241,75
OH	328,20	328,20	328,20	470,70	0,00	195,60	5299,17
CH ₂ COO	-320,10	-320,10	-320,10	485,60	180,60	0,00	-395,51
EtOH	-53,92	-53,92	-53,92	-4658,24	-550,58	106,42	0,00

Pela Figura 1 (a), verifica-se que há considerável concordância entre os valores calculados pelo ajuste com os dados experimentais. Na Figura 1 (b), (c) evidencia-se que os dados UNIFAC - LL e do estudo de Bessa et al. 2016 geraram desvios superiores ao ajuste do subgrupo etanol (EtOH) deste trabalho, fato corroborado pela Tabela 2. A Figura 1 (d) mostra que as tie lines (linhas de amarração) do ajuste do grupo etanol representam melhor o equilíbrio da fase rica em biodiesel com a fase rica em glicerol.

4 – Conclusões

Neste estudo, o subgrupo etanol foi proposto para a representação do equilíbrio da fase líquida a partir oito tipos diferentes de biodieseis. Os parâmetros do ajuste foram então validados na avaliação do biodiesel de macaúba com desvios muito pequenos.

Os parâmetros predizem os sistemas considerados com desvios significativamente inferiores a outras referências e muito próximo dos pontos obtidos experimentalmente. Quando comparado ao estudo recente de Bessa et al. 2016, o presente trabalho obteve resultados visivelmente melhores frente as linhas de amarração experimentais, apesar do número reduzido de parâmetros ajustados aqui, comparativamente.

Os resultados mostram que a metodologia empregada é consistente, podendo ser útil na predição do equilíbrio quando dados de equilíbrio experimentais não estiverem disponíveis.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem a RBTB-MCTIC e ao CNPq (502681/2014-4) pelo apoio recebido para o desenvolvimento deste trabalho.

6 - Bibliografia

- Basso, R. C.; et al.; *Fluid Phase Equilib.* **2012**, 333, 55.
 Basso, R. C.; et al.; *Bioresource Technol.* **2013**, 131, 468.
 Bessa, L. C. B. A.; et al.; *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 425, 98.
 Castier, M.; Amer, M. M.; *Educ. Chem. Eng.* **2011**, 6, 62.
 França, B. B.; et al.; *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 2359.
 Magnussen, T.; et al.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1981**, 20, 331.
 Mesquita, F M. R.; et al.; *Fluid Phase Equilib.* **2012**, 318, 51.
 Mesquita, F M. R.; et al.; *J. Chem. Eng. Data.* **2011**, 56, 4061.
 Oliveira, M. B.; et al.; *Fuel* **2011**, 90, 2738.
 Poling, B. E.; et al.; *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill: New York (2001).
 Rostami, M.; et al.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 8302.
 Silva, R. F.; et al.; *J. Chem. Thermodynamics* **2013**, 58, 467.