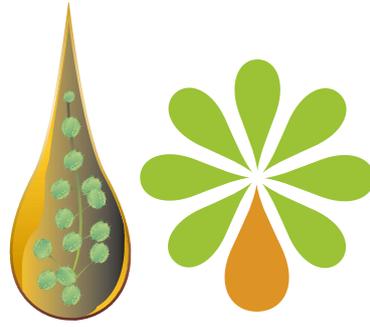


ISBN 978-85-65615-02-0



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.



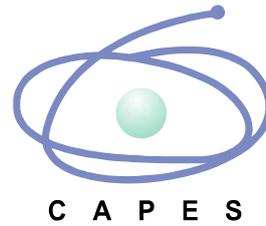
REALIZAÇÃO

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

Efeito de antioxidantes aminados, do ácido ferúlico e do ferulato de metila na estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão

Gabrielly dos Santos Maciel (PPGQ/UFPB, gaby_macyel@hotmail.com), Antônia Lúcia de Souza (PPGQ/UFPB, antonia_lucia@yahoo.com.br), Iêda Garcia dos Santos (PPGQ/UFPB, ieda@quimica.ufpb.br), Neide Queiroz (PPGQ/UFPB, neide@quimica.ufpb.br)

Palavras Chave: biodiesel, antioxidantes fenólicos e aminados, estabilidade oxidativa.

1 - Introdução

O biodiesel é uma fonte limpa e renovável de energia, sendo uma alternativa viável para diminuir tanto a dependência do petróleo como a poluição ambiental.¹

Na tentativa de controlar os processos oxidativos, se destaca o uso de aditivos antioxidantes, os quais tem por função retardar a oxidação de substâncias orgânicas, preservando a integridade do material, aumentando assim, a sua vida útil (shelf-life) ou prazo de validade.²

Um dos métodos utilizados para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel é o Rancimat, o qual é considerado uma técnica ambientalmente verde pois utiliza o oxigênio do meio para ser processado.

Neste sentido este trabalho objetiva a síntese do biodiesel e do ferulato de metila e a análise de antioxidantes fenólicos e aminados no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel pelo método Rancimat.

2 - Material e Métodos

O óleo de algodão foi reagido na proporção 6:1 mol/mol de álcool metílico em relação ao óleo, em presença de hidróxido de potássio (1% $m_{KOH}/m_{óleo}$), produzindo o biodiesel metílico de algodão (BMA). A caracterização físico-química do biodiesel foi realizada pelas normas ASTM D 664/2011, ASTM D 6304, ASTM D 2500/2011, NBR 14747/2008, ASTM D 2500/2011, NBR 14598/2007, NBR 14598/2007, NBR 14065/2006 e NBR 10441/2007.

A síntese de esterificação do ácido ferúlico foi realizada sob refluxo com agitação magnética sendo realizadas cromatografias em camada delgada e em coluna para verificar e obter o produto (ferulato de metila).

Os antioxidantes fenólicos utilizados neste trabalho foram: ácido ferúlico (AF) e ferulato de metila (FAF); enquanto que os aminados foram: 3,4-diaminotolueno (DAT), 1,2 diaminobenzeno (DAB), difenilamina (DIF), N-fenil-P-fenilendiamino (DNP) e N-fenil-O-fenilendiamino (DNO). As concentrações estudadas dos antioxidantes foram: 5,00 $mmol.kg^{-1}$, 3,75, 2,5 e 1,25 $mmol.kg^{-1}$. A Figura 1 expõe as estruturas químicas dos antioxidantes em estudo.

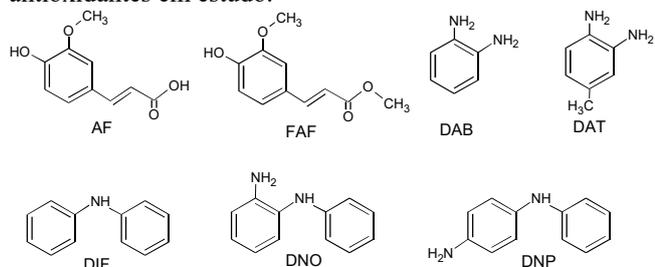


Figura 1. Estruturas químicas dos compostos fenólicos e aminados avaliados no controle da estabilidade do BMA.

A avaliação da estabilidade oxidativa do BMA puro e aditivado foi analisada pelo método Rancimat adotado pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível (ANP). Este método, EN-14112, é baseado

na determinação automática, do tempo decorrido para alteração da taxa máxima de oxidação, medida através do aumento da condutividade da água deionizada.³ Este tempo denominado, tempo de indução (PI), é determinado pelo ponto de inflexão da curva de condutividade.

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados em duplicatas no equipamento 873 Biodiesel Rancimat (Figura 2) da marca Metrohm, em que as amostras foram envelhecidas a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L h⁻¹).



Figura 2. Equipamento Rancimat utilizado para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel.

3 - Resultados e Discussão

O biodiesel metílico de algodão apresentou todas os seus parâmetros físicos e químicos dentro dos limites estabelecidos por cada norma adotada, com exceção do teor de água, como pode ser visto na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos para o BMA.

Propriedades	BMA	Límite
Aspecto e cor	Límpido	Límpido
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,4	0,5
Teor de água (mg.kg ⁻¹)	400,0	200 *
Ponto de névoa (°C)	-3	-
Ponto de Entupimento Filtro a frio (°C)	2,5	19
Ponto de fluidez	-1	-
Ponto de fulgor (°C)	170	100
Massa específica à 20° C (kg.cm ⁻³)	882,9	850-900
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	4,6	3,0-6,0

*Valor adotado a partir de Janeiro de 2014 pela ANP.

A Figura 3 apresenta o gráfico do tempo de indução oxidativa (PI) em horas pela técnica Rancimat das amostras de biodiesel puro e aditivados com os antioxidantes isolados nas concentrações 1,25, 2,50, 3,75 e 5,0 $mmol.kg^{-1}$.

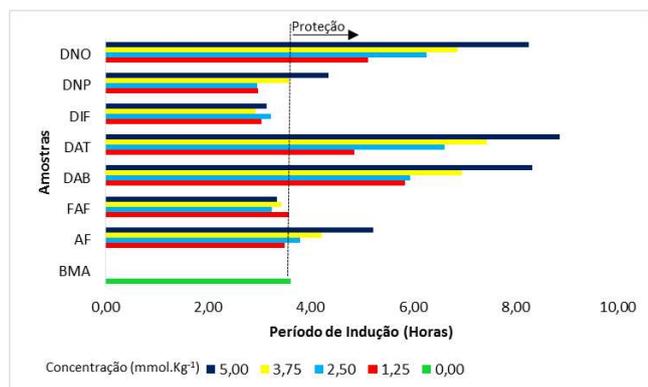


Figura 3. Gráfico referente ao período de indução de cada amostra nas diferentes concentrações pela técnica Rancimat.

De acordo com a Figura 3, todas as amostras aditivadas com FAF e DIF apresentaram ação pro-antioxidante, havendo uma inibição do sistema antioxidante reduzindo o PI do BMA.

As amostras de biodiesel com DNP apenas aumentaram o PI do BMA na maior concentração, enquanto que as amostras aditivadas com o DNO apresentaram eficiência no retardo na degradação do biodiesel. Tal fato indica que as posições orto-para ativante do anel aromático tem influência na sua capacidade antioxidante uma vez que ambos possuem o mesmo grupo amino ligado ao anel, sendo suas estruturas distintas devido a posição deste grupo ativante. O antioxidante DIF difere da DNP e DNO pela deficiência do grupo amino, portanto se observou em tal fato ocasionou o decréscimo do PI do BMA.

As amostras aditivadas com o DAT apresentaram melhor desempenho com relação a estabilidade oxidativa do biodiesel. O DAT diferencia do DAB pela substituição de um dos hidrogênios do carbono três (C₃) por um grupo metila o qual teve efeito positivo no retardo da degradação do biodiesel, dado que aumenta em média 1 hora no PI do BMA, em relação as amostras de DAB.

A síntese de esterificação do ácido ferúlico produziu o ferulato de metila o qual reduziu o PI do BMA puro, enquanto que seu ácido apresentou ação contrária. Tal fato indica que o grupo metila ligado ao oxigênio no éster do ácido ferúlico não foi eficiente no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel.

Para melhor avaliar o efeito protetor dos antioxidantes, se utilizou a Equação 1 para calcular o fator de proteção (FP) das amostras de BMA aditivadas com os compostos em estudo (Figura 1).

$$FP (\%) = \frac{PI_{BMA \text{ aditivado}}}{PI_{BMA \text{ puro}}} \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

A Figura 4 expõe os valores relativos ao fator de proteção para cada composto em estudo em retardar a degradação do biodiesel.

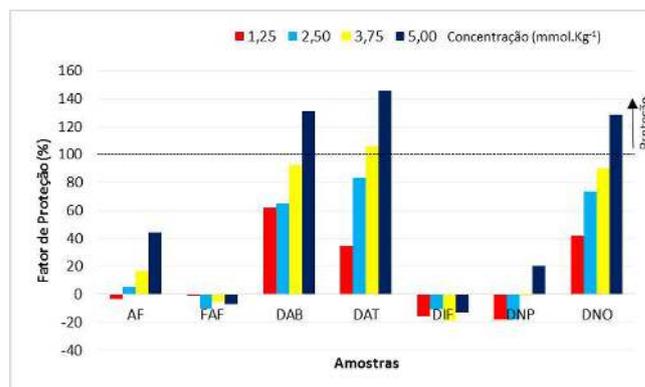


Figura 4. Gráfico referente ao fator de proteção de cada amostra nas diferentes concentrações pela técnica Rancimat.

Com exceção das amostras aditivadas com os antioxidantes FAF e DIF todas amostras apresentaram fator de proteção positivo. Tendo destaque as amostra aditivadas com o DAT nas concentrações de 3,75 e 5,00 mmol.kg⁻¹ as quais apresentaram fator de proteção maior que 100%. Este comportamento também foi visto nas amostras aditivadas com DNO e DAB na maior concentração.

A amostra de biodiesel com DNP mostrou FP positivo na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹. As amostras aditivadas com DNO obteve maior proteção de 128,8% e menor de 41,83%, sendo pois eficiente em proteger o biodiesel. As amostras aditivadas com a DIF das quais derivam as de DNP e DNO, se mostraram com valores de FP negativos.

As amostras de biodiesel com AF apresentaram FP negativo na menor concentração, sendo elevado este valor à medida que se aumentava a concentração, porém ainda inferiores às adituações com DNO, DAT e DAB.

A esterificação do ácido ferúlico não se mostrou eficiente quando analisado o fator de proteção, pois independente da concentração estudada todos os valores de FP foram negativos.

4 – Conclusões

Com isso, as amostras aditivadas com os compostos FAF e DIF apresentaram ação pro-antioxidantes, as aditivadas com o DAT, DAB e DNO alcançaram valores de PI superiores ao limite do método Rancimat (8 horas) na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹.

Portanto, se conclui que as amostras de biodiesel com ácido ferúlico e as demais aminas foram eficientes no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de algodão.

5 – Agradecimentos

A CNPq, UFPB, LACom – Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais.

6 - Bibliografia

- ¹Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Regulamento técnico ANP nº. 1/2008 anexo a Resolução ANP nº. 7, de 19.3.2008.
- ²Andero,D.; Jorge,N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. B.CEPPA, Curitiba. 24,(2): 319-336, 2006.
- ³Farhoosh,R.; Golmovahhed, G. A.; Khodaparast, M.H.H. Antioxidant activity of various extracts of old tea leaves and black tea wastes (Camellia sinensis L.). Food Chemistry 100: 231–236, 2007.