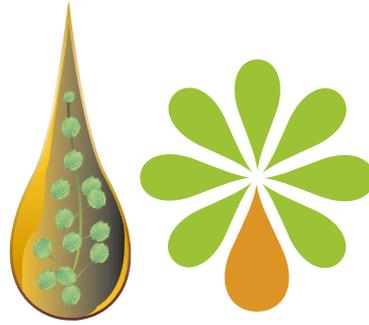


ISBN 978-85-65615-02-0



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.



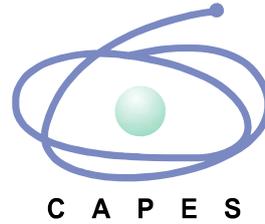
REALIZAÇÃO

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**

Teor de biodiesel em diesel: problemática do uso do método europeu EN-14078 no mercado brasileiro de biodiesel

David Mark Mendes Pinho (IQ/UnB, davidmark@unb.br), Michelle Jakeline Cunha Rezende (IQ/UFRJ, mjcrezende@gmail.com), Paulo Anselmo Ziani Suarez (IQ/UnB, psuarez@unb.br)

Palavras Chave: Biodiesel, blenda, infravermelho

1 - Introdução

A ANP é o órgão responsável pela fiscalização dos combustíveis no Brasil, e, através do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), divulga mensalmente os dados do monitoramento. A partir destes dados é possível observar (Figura 1) que a partir do início do programa, o índice de inconformidades apresentava um histórico de diminuição até 2005. Porém, após a implementação do biodiesel pela lei nº 11097 de janeiro de 2005, esse índice volta a subir, o que sugere que o biocombustível seja o responsável pelo aumento de amostras fora de especificação.¹

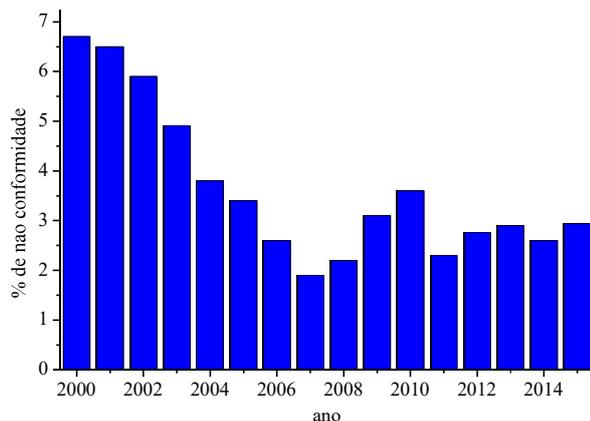


Figura 1. Índice de não conformidade para amostras de diesel ao longo dos anos segundo dados do PMQC.

As análises realizadas seguem as normas e métodos descritos na Resolução ANP nº 50 de 2013, sendo que as maiores não-conformidades apresentadas no diesel, podem ser visualizadas na Figura 2. Na Figura 2 é possível verificar que o Teor de Biodiesel é uma das principais adulterações encontradas na blenda diesel/biodiesel. A RANP nº 50 de 2013 adota o método da norma europeia EN 14078 para a análise do teor de biodiesel no diesel.

No entanto, desde a implementação do biodiesel na matriz energética brasileira, outros problemas tem surgido. Por exemplo, a formação de borras, seja de origem química ou biológica, em filtros das bombas de combustíveis dos postos aumentou a periodicidade de sua troca, que era feita a cada 30 dias e passou a ser necessário realizá-la a cada 15 dias.²

Uma hipótese para a maior incidência de problemas associados ao uso de biodiesel misturado ao diesel e a sua maior suscetibilidade à oxidação durante o armazenamento. Uma das consequências da menor estabilidade do biodiesel, decorrente da presença de insaturações na sua cadeia, é a formação de compostos

oxigenados, principalmente contendo grupos carboxila, os quais podem estar relacionados com alterações físico-químicas da blenda diesel/biodiesel após a mistura.³ O objetivo deste trabalho foi avaliar o envelhecimento de misturas de diesel e biodiesel.

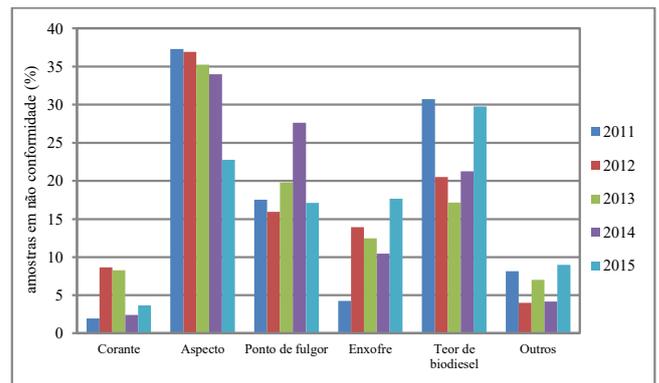


Figura 2. Índice de não conformidade para amostras de diesel por natureza de análise segundo dados do PMQC.

2 - Material e Métodos

Foram sintetizados no laboratório amostras de biodiesel metílico e etílico de soja e mamona. Então, foram preparadas misturas B5 utilizando biodiesel de soja e diesel A. Amostras de B5 foram envelhecidas em autoclave na ausência e na presença de cobre metálico. Para o envelhecimento, foi adotado como método padrão o método ASTM D5304, que faz uso de pressão de oxigênio e temperatura para acelerar o envelhecimento da mistura. Então, foram analisadas as propriedades físico-químicas das amostras, antes e após o envelhecimento.

Para a quantificação do teor de biodiesel no diesel, foi utilizado espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, da marca Shimadzu modelo IR-Prestige-21. Sendo que para as análises, foi seguido o descrito no método da norma EN 14078.

A verificação da composição química da blenda, foi realizada por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas no modo de aquisição Monitoramento Seletivo de Íons (CG-EM-SIM), fazendo uso de método descrito na literatura.⁴

3 - Resultados e Discussão

Inicialmente, foi preparada uma curva de calibração, conforme o método EN 14078, utilizando amostras preparada com biodiesel metílico de soja. Então, foram analisadas amostras de misturas B5 preparadas de

biodiesel de soja e mamona, produzidos tanto pela rota metílica quanto etílica. Os resultados de teor de biodiesel encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Teor de biodiesel calculado através do método EN 14078.

Biodiesel	% v/v real	% v/v calculado
biodiesel metílico de soja	5,0	4,8
biodiesel etílico de soja	5,0	2,7
biodiesel metílico de mamona	5,0	3,0
biodiesel etílico de mamona	5,0	2,2

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1 é possível observar que o teor de biodiesel calculado pelo método EN14078, com exceção do B5 preparado com biodiesel metílico de soja, é diferente do real. Uma possível explicação para este fato pode ser facilmente observada na Figura 3, que mostra o espectro de infravermelho das amostras estudadas na região da carboxila. Deve-se destacar que, pelo método EN 14078, tanto a curva de calibração quanto a determinação da amostra problema são realizadas pela altura em 1745 cm^{-1} . Observa-se que quando se altera o álcool ou a oleaginosa utilizada na síntese do biodiesel, ocorre alteração da banda referente ao estiramento da carboxila do éster, tanto no comprimento de onda quanto na absorvidade molar. Isso ocorre devido à diferenças na densidade eletrônica da carboxila decorrentes das alterações estruturais nas cadeias dos diferentes biodieseis analisados.

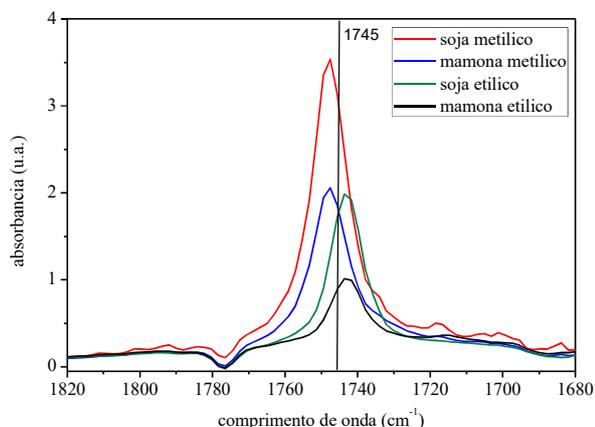


Figura 3: Espectro de infravermelho com ênfase na região de estiramento C=O.

Por outro lado, verificou-se que após o envelhecimento do B5 de soja metílico na presença de cobre, o teor de biodiesel passou de 4,8% para 9,6%. Vale ressaltar que algumas peças dos tanques de combustíveis, como filtros de linha, são confeccionadas em cobre.⁴ Na Figura 4 pode ser observado o espectro de infravermelho da mistura envelhecida e a sua deconvolução, sugerindo a presença de várias outras carboxilas antes não observadas.

Por CG-EM-SIM da amostra envelhecida pode ser encontrado na composição moléculas como o 9-oxo-nanoato de metila e 10-oxo-8-decenoato de metila (Figura 5). Essas duas moléculas são produtos da oxidação do biodiesel. Isso eleva o número de carboxilas na mistura e o espectro obtido, que é o resultado do somatório da

absorbância referente a cada carboxila presente, apresenta um aumento na absorvância em 1745 cm^{-1} . Assim, o aumento aparente no teor de biodiesel após o envelhecimento da amostra pode ser resultado da presença de compostos oxigenados formados pela oxidação das duplas ligações nas cadeias dos ésteres metílicos de soja.

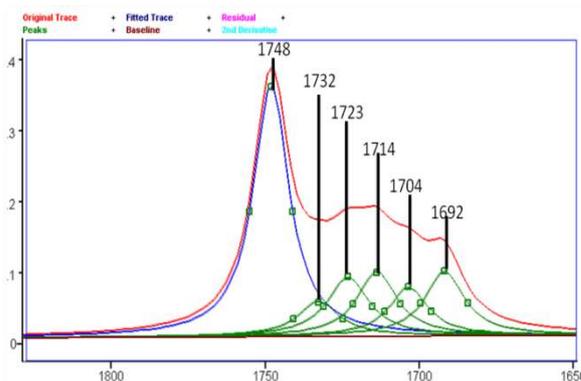


Figura 4: Deconvolução do espectro de infravermelho do B5 de soja após o envelhecimento.

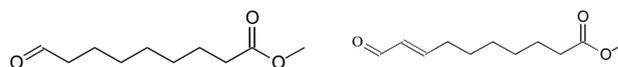


Figura 5: Moléculas 9-oxo-nanoato de metila e 10-oxo-8-decenoato de metila.

4 – Conclusões

O método descrito na EN14078 não pode ser utilizado de forma indiscriminada no cálculo do teor de biodiesel no diesel. É necessário que a curva de calibração utilizada considere as matérias primas utilizadas na preparação do biodiesel. Além disso, a oxidação do biodiesel durante a estocagem das misturas pode alterar o resultado calculado por esse método. Dada a diversidade de matérias primas usadas no Brasil, o uso de um método quimiométrico multivariado de análise por infravermelho parece ser mais adequado que o método monovariado utilizado pela EN14078.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e ao MCTI pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa.

6 - Bibliografia

- Pinho, D. M. M. Blendas de Biodiesel e Diesel: Dificuldades do Mercado de Combustíveis e Possíveis Soluções. Dissertação de Mestrado, 2013.
- Duarte, A. Armazenamento: problemas na mistura?. Revista Biodieselbr. Ano 3, Vol. 18, p. 43, ago/set 2010.
- Pinho, D. M.M., Santos, V. O. S. Jr., Santos, V. M. L., Oliveira, M. C. S., Silva, M. T. S., Piza P. G. T., Pinto, A. C., Rezende M. J. C., Suarez P. A. Z. Fuel 136 (2014) 136-142.
- Faria, R. C. M.; Rezende M. J. C.; Rezende C. M.; Pinto A. C. Quim. Nova. Vol. 30, n. 8, p. 1900-1905, 2007.