

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

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.



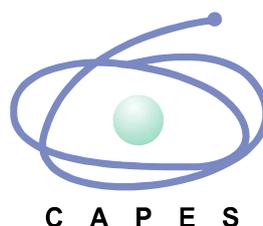
REALIZAÇÃO

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

Desenvolvimento e validação de um método cromatográfico para a determinação dos produtos de oxidação do glicerol

Cristian José Giertyas, (IQB/UFAL, crisgiertyas@yahoo.com.br), Débora Soares da Silva (IQB/UFAL, deborasoaresdasilva@hotmail.com), Rusiene Monteiro de Almeida (IQB/UFAL, rusiene.almeida@iqb.ufal.br), Janaína Heberle Bortoluzzi, (IQB/UFAL, janaina.bortoluzzi@iqb.ufal.br)

Palavras Chave: Glicerol, oxidação, métodos cromatográficos, validação

1 - Introdução

A busca por fontes de energia renováveis vem ganhando espaço no cenário mundial uma vez que estas energias são consideradas ecologicamente corretas. Um exemplo da produção deste tipo de energia é a conversão de óleos, gorduras vegetais e animais, através de reações químicas para a obtenção de biodiesel. Porém, durante o processo reacional ocorre a produção de subprodutos, como é o caso do glicerol, obtido na reação de transesterificação de óleos, gorduras vegetais e animais. Estima-se que na reação para obtenção de biodiesel, 10% do produto gerado seja glicerol¹. Nesse contexto, o glicerol é utilizado em pesquisas para obtenção de diversos produtos.

Uma das aplicações do glicerol é a reação de oxidação através do uso de catalisadores e condições reacionais controladas, onde é possível obter uma gama de produtos (ácido tartrônico, ácido oxálico, gliceraldeído, ácido glicólico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico)².

Estes produtos podem ser separados, identificados e quantificados pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) a qual necessita passar por uma etapa de validação para apresentar resultados precisos e confiáveis. Na validação são avaliados diferentes parâmetros como exatidão, precisão, seletividade, linearidade, faixa de trabalho, limites de detecção e quantificação, todos baseados em normas como INMETRO DOQ-CGCRE-008 (Orientação sobre validação de métodos analíticos) (2011)³ e EURACHEM (European Collaboration in Analytical) (2014)⁴.

2 - Material e Métodos

As análises foram executadas em um cromatógrafo líquido SHIMADZU (Japão) modelo CTO-20A contendo uma bomba isocrática com detector de índice de refração RID-10A e um sistema de injeção manual com alça de amostragem de 10 µL. Na Figura 1 está representado o sistema cromatográfico utilizado com os parâmetros da metodologia analítica.

A solução padrão estoque 4000 µg mL⁻¹, foi preparada pela medida de 0,0200g dos padrões analíticos (ácido tartrônico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido acético glacial, ácido láctico, gliceraldeído e glicerol,) em balão volumétrico de 5 mL. Estes padrões foram dissolvidos em solução de H₃PO₄, a solução foi previamente agitada no sistema de agitação Vortex (Quimis), até a completa diluição.

A otimização do método cromatográfico foi realizada de forma univariada de acordo com a Tabela 1, com intuito de obter resoluções cromatográficas entre os compostos $\geq 1,25$. Os compostos que apresentam resolução cromatográfica $\geq 1,25$ podem ser quantificados⁵.

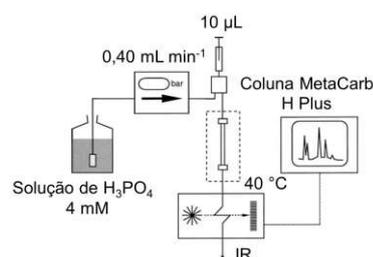


Figura 1. Representação sistemática da metodologia analítica baseada em cromatografia líquida de alta eficiência.

Tabela 1: Variações utilizadas para otimização do método cromatográfico de forma univariada.

Variações	
Concentração da fase móvel (FM)	1 a 10 mM
Fluxo de FM	0,3 a 0,4 mL min ⁻¹
Temperatura Coluna	30 a 40 °C
Temperatura detector	35 a 40 °C

Para a validação do método foram avaliados os valores de área e altura dos picos cromatográficos.

3 - Resultados e Discussão

O método proposto por HPLC apresentou seletividade de acordo com os requisitos exigidos pelo INMETRO DOQ-CGCRE-008 (2011). A Figura 2 mostra a sobreposição de uma matriz isenta dos analitos de interesse (azul) versus uma matriz fortificada com os analitos de interesse (preto).

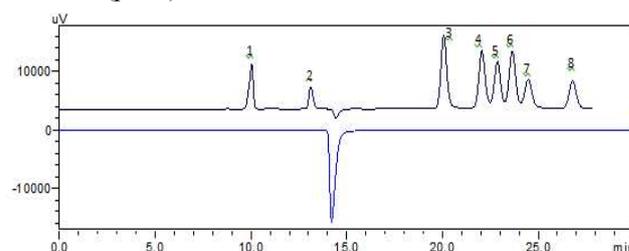


Figura 2. Sobreposição da matriz isenta dos analitos de interesse (azul) versus matriz fortificada com os analitos de interesse (preto).

A linearidade do método proposto obtido pela regressão linear apresentou coeficientes de correlação (r) na faixa de 0,986 – 1,000, conforme os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficientes de correlação dos padrões analíticos, limites de detecção do método.

Padrões	r (altura)	r (área)	LD área $\mu\text{g mL}^{-1}$	LD altura $\mu\text{g mL}^{-1}$
Ácido oxálico	0,999	0,997	0,11	0,15
Ácido tartrônico	0,999	0,994	0,02	0,08
Gliceraldeído	1,000	0,987	0,13	0,02
Ácido glicólico	1,000	0,999	0,41	0,18
Ácido láctico	0,998	0,999	0,37	0,26
Glicerol	1,000	0,991	0,14	0,02
Ácido fórmico	0,998	0,999	0,11	0,27
Ácido acético	0,986	0,990	0,28	0,12

Os limites de quantificação do método foram estabelecido em $1,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ condicionados a menor concentração de qualquer analito estudado neste trabalho que poderá ser encontrado em amostras obtidas pela reação de oxidação do glicerol. Os limites de detecção foram obtidos através dos parâmetros obtidos nas curvas de calibração e estão representados na Tabela 2. Os menores LD encontrados nesta metodologia foram obtidos para o ácido tartrônico e o glicerol utilizando a área e altura respectivamente.

A precisão instrumental do método foi avaliada através da injeção de uma amostra 10 vezes, seguido por um branco com determinação do desvio padrão e do coeficiente de variação. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3. Estes resultados mostram que a metodologia proposta é precisa, uma vez que os valores de desvio padrão e coeficiente de variação obtidos foram $\leq 1,11 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $\leq 3,60\%$ respectivamente o que indica que estes parâmetros apresentam um conjunto de dados homogêneos.

Tabela 3. Precisão instrumental.

Padrões	Área do pico		Altura do Pico	
	Desvio Padrão $\mu\text{g mL}^{-1}$	CV %	Desvio Padrão $\mu\text{g mL}^{-1}$	CV %
Ácido oxálico	1,11	3,60	0,83	2,69
Ácido tartrônico	1,09	3,59	0,90	2,87
Gliceraldeído	0,86	2,86	0,76	2,69
Ácido glicólico	0,87	2,68	0,79	2,49
Ácido láctico	0,93	3,00	0,87	2,81
Glicerol	0,85	2,67	0,85	2,70
Ácido fórmico	1,00	3,27	0,88	2,83
Ácido acético	1,04	3,37	0,81	2,60

A repetitividade foi avaliada com a injeção de 10 amostras preparadas na concentração de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$. Os resultados de área e altura foram plotados nas curvas de calibração para determinação da concentração. Os CV obtidos tanto pela área como pela altura do pico foram $\leq 8,98\%$ conforme mostra a Tabela 4. Estes resultados mostram que a metodologia proposta é precisa, uma vez que os valores de desvio padrão e CV obtidos foram $\leq 3,58 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $\leq 8,98\%$ respectivamente.

A exatidão do método foi avaliada através do teste de recuperação onde uma amostra obtida na reação de oxidação do glicerol foi fortificada em 03 níveis e cada nível foi analisado em triplicata. A recuperação determinada pela área e pela altura do pico apresentaram valores na faixa de $85,6 \pm 0,18$ a $112,3 \pm 0,11\%$.

Tabela 4. Repetitividade.

Padrões	Área do pico		Altura do Pico	
	Desvio Padrão $\mu\text{g mL}^{-1}$	CV %	Desvio Padrão $\mu\text{g mL}^{-1}$	CV %
Ácido oxálico	1,29	3,57	2,29	6,44
Ácido tartrônico	1,59	7,18	1,54	6,53
Gliceraldeído	2,20	6,68	1,88	6,10
Ácido glicólico	1,97	6,12	1,98	5,88
Ácido láctico	3,58	8,98	3,14	8,09
Glicerol	2,67	6,88	2,38	6,28
Ácido fórmico	1,88	5,43	1,98	5,51
Ácido acético	3,01	8,62	2,34	6,57

A robustez do método foi avaliada com parâmetros estudados no desenvolvimento do método de forma univariada. O método proposto é robusto para pequenas variações de temperatura ($\pm 5^\circ\text{C}$), com alterações insignificativas na resolução e no tempo de retenção. Na avaliação da robustez pelo pH da fase móvel, foram observadas alterações quando o pH estudado foi 2,14, porém no pH 2,34 ocorreram pequenas alterações na resolução dos compostos tornando o método robusto apenas para o aumento do pH em 0,1. As modificações do fluxo estudadas alteraram apenas o tempo de análise.

4 – Conclusões

O método proposto por cromatografia líquida de alta eficiência apresentou bons resultados para a determinação simultânea dos produtos da reação de oxidação do glicerol testados, sendo possível identificar e quantificar simultaneamente 07 produtos da reação de oxidação do glicerol. Os produtos identificados podem ser quantificados tanto pela área quanto pela altura do pico. Esta metodologia proposta mostrou-se sensível e precisa para a faixa de concentração de $1,25$ a $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$.

5 – Agradecimentos

CNPq e CAPES.

6 – Bibliografia

- Zhou, C.C. et al. Chemical Society Reviews, 37, p.527-549, 2008.
- Umpierre, A.P.; Machado, F. Revista Virtual Química, 5(1), p.106-116, 2012.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO); Orientação sobre validação de métodos analíticos, DOQ-CGCRE-008, 2011.
- EURACHEM, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Department of Trade and Industry, London (2000). ISBN 0 948926 15 5
- C.H. Collins, G.L. Braga, P.S. Bonato. Fundamentos de Cromatografia. Campinas, São Paulo, 2006