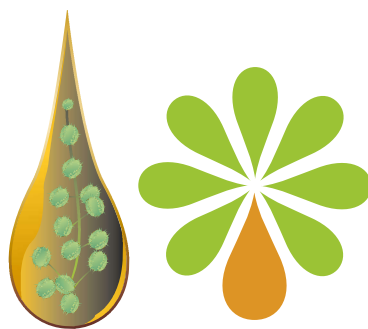


ISBN 978-85-65615-02-0



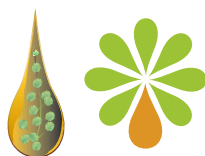
6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

BIODIESEL: 10 ANOS DE PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO NO BRASIL



VOLUME 2

**ANAIS - ARTIGOS CIENTÍFICOS
2016**



6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9º 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 Matioli
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.



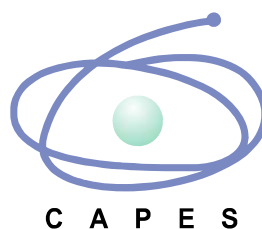
REALIZAÇÃO

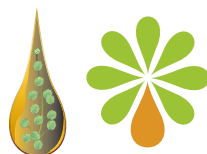
SECRETARIA DE
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

MINISTÉRIO DA
**CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES**



APOIO





6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

TRABALHOS CIENTÍFICOS APROVADOS

Solketal: determinação da energia de ativação aparente (E_{AP}) envolvida ao utilizar uma zeólita H-BEA como catalisador

Vinicius Rossa (TPQB/UFRJ, vinnyrossa@gmail.com), Yolanda da Silva Penha Pessanha (TPQB/UFRJ, yolandasp@gmail.com), Luciano Ferreira Plouvier (IFRJ/UFRJ, luciano.plouvier@gmail.com), Vitor Luiz Pereira de Souza (EQ/UFRJ, vitorsouzaufjr@hotmail.com), Gisel Chenard Díaz (EQ/UFRJ, gisemarina@yahoo.es), Sibebe Berenice Castellã Pergher (IQ/UFRN, sibelepergher@gmail.com), Donato Alexandre Gomes Aranda (DEQ/UFRJ, donato.aranda@gmail.com)

Palavras Chave: solketal, energia de ativação aparente, h-bea, cetalização, glicerol

1 - Introdução

O glicerol proveniente da indústria do biodiesel também pode ser usado para a obtenção de compostos oxigenados, tais como cetals e acetals, e isso vem recebendo grande atenção por parte dos pesquisadores ¹.

O cetal de glicerol, conhecido industrialmente por Solketal (**Figura 1**) é produzido na reação de cetalização do glicerol com acetona.

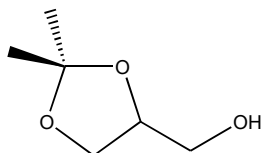


Figura 1. Fórmula estrutural do Solketal.

Diferente da acetalização, em que o glicerol reage com um aldeído, na cetalização o glicerol reage com uma cetona. Em ambos os casos as reações são facilitadas por catalisadores ácidos homogêneos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, pentóxido de fósforo, ácido p-toluenossulfônico) ou heterogêneos (zeólitas, argilas, resinas amberlyst) ².

O catalisador tem como característica o aumentar a velocidade de uma reação química e diminuir a energia de ativação (E_a), necessária para essa reação ocorrer. Paralelamente, alguns catalisadores heterogêneos aumentam a seletividade de formação dos produtos de interesse ³.

A constante de velocidade (k) está intrinsecamente correlacionada à energia de ativação, e com isso a constante de velocidade aumenta com o aumento da temperatura.

Uma relação empírica foi postulada por Arrhenius (1889) **Equação 1**:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R.T}} \quad (\text{Equação 1})$$

ao linearizar a equação 1, tem-se a **Equação 2**:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R.T} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde R é a constante universal dos gases que é igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Do gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ (em Kelvin) obtém-se do coeficiente angular que é o valor da energia de ativação, E_a , dividido pela constante universal dos gases. E do coeficiente linear, o logaritmo natural do valor do fator pré-exponencial, k_0 , que está relacionado com probabilidade de que a colisão entre as moléculas faça a reação ocorrer ⁴.

Neste trabalho, como foi utilizado um catalisador heterogêneo, H-BEA, só foi possível determinar o valor da energia de ativação aparente, E_{AP} , envolvida na produção de Solketal.

2 - Material e Métodos

A zeólita BEA (ZEOLYST S. A., SAR 19) foi calcinada a $500^\circ\text{C}/4\text{h}$. Com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e logo após foi armazenada a 100°C até ser utilizada como catalisador (H-BEA) nas reações de cetalização do glicerol com acetona.

Para a determinação da Energia de Ativação Aparente (E_{AP}) foram realizados cinco testes cinéticos, cada um a temperaturas diferentes que variou de 40 a 80°C , por 180min sob agitação de 700rpm . Os testes cinéticos foram conduzidos em reator batelada de 300mL carregado com 40g de glicerol ($0,43\text{mol}$; $99,5\%$ P.A), 100g de acetona ($1,72\text{mols}$; $99,5\%$ P.A), ambos da PROQUIMIOS, e 2g de catalisador (5% em relação à massa de glicerol). Todas as reações foram conduzidas a pressão de 1atm e coletadas alíquotas em tempos distintos (5 - 180 minutos). As amostras foram armazenadas a 15°C e após, analisadas por CG-FID, coluna Carbowax ($30\text{m} \times 0,25\text{mm} \times 0,25\mu\text{m}$ polietilenoglicol).

Após isso, com os valores de conversão de glicerol (X_A) em cada tempo (t) foi possível construir a curva cinética e calcular a taxa inicial da reação ($-r_{A0}$) em cada temperatura estudada e plotar o gráfico $\ln(-r_{A0})$ versus $1/T$, e por regressão linear foi possível calcular o valor da (E_{AP}). O valor da taxa inicial para cada reação foi calculado com o auxílio do software ORIGIN PRO 8.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados dos testes cinéticos mostram-se na **Tabela 1**.

Tabela 1. Resultados dos experimentos cinéticos em cada temperatura explorada.

t (min)	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	38,75	36,12	38,04	48,06	60,65
10	43,17	42,57	41,13	53,05	64,8
15	54,98	65,81	67,9	68,73	69,34
30	74,91	72,12	69,00	69,01	70,07
60	75,63	73,15	69,74	72,15	73,74
120	76,00	73,90	71,96	73,12	74,09
180	76,01	75,18	74,17	74,53	75,55

A **Figura 2** apresenta as curvas cinéticas obtidas experimentalmente para cada temperatura explorada.

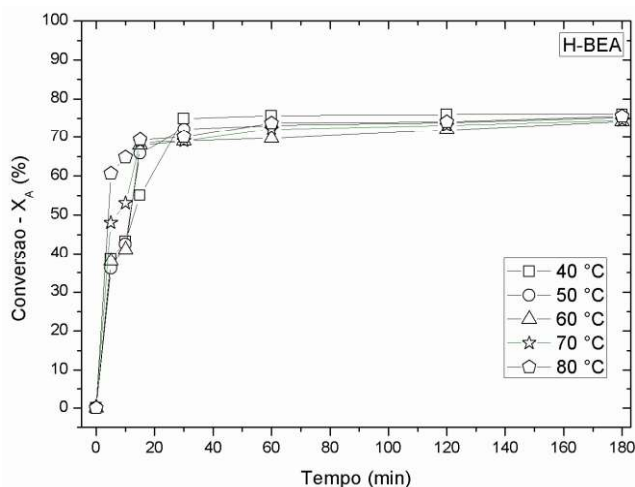


Figura 2. Curvas cinéticas efetuadas em cada temperatura explorada.

Através destes experimentos, pode-se calcular a taxa inicial da reação ($-r_{A0}$) para cada temperatura com o auxílio da **Equação 3**.

$$(-r_{A0}) = C_{A0} \cdot \left(\frac{dX_A}{dt} \right)_0 \quad (\text{Equação 3})$$

Com o valor da taxa de reação inicial ($-r_{A0}$) para cada temperatura é possível determinar a energia de ativação aparente das reações que são catalisadas por materiais heterogêneos utilizando **Equação 4** que é uma pequena modificação da **Equação 2**:

$$\ln(-r_{A0}) = \ln(A_0) - \frac{E_{aAP}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde R é a constante universal dos gases $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ao linearizar $\ln(-r_{A0})$ versus $1/T$ (Kelvin^{-1}) obtém-se o coeficiente angular que é o valor da energia de ativação aparente, E_{aAP} , dividido pela constante universal dos gases, R . E o coeficiente linear, o logaritmo neperiano do valor do fator pré-exponencial, A_0 , que está relacionado com a probabilidade de colisão entre as moléculas para que a reação ocorra.

Assim foi possível calcular a energia de ativação aparente da reação de catalização do glicerol com acetona utilizando zeólitas H-BEA, como catalisador, que gera Solketal como produto e com seletividade de $\approx 98,00 \%$.

A **Tabela 2** apresenta os resultados das taxas iniciais calculadas para cada temperatura e outros valores necessários para plotar a equação de Arrhenius em termos de $\ln(-r_{A0})$ versus $1/T$.

A **Figura 3** se apresenta a relação de $\ln(-r_{A0})$ versus $1/T$ usada para calcular a energia de ativação aparente, E_{aAP} .

Tabela 2. Resultados dos experimentos cinéticos calculados em diferentes temperaturas, com o uso do catalisador H-BEA

T (°C; K)	C _{A0}	dX _A /dt ₀	-r _{A0}	1/T (K ⁻¹)	ln(r _{A0})
40; 313,15	2,71	7,75	21,00	0,0032	3,0445
50; 323,15	2,73	7,22	19,72	0,0031	2,9817
60; 333,15	2,71	7,61	20,63	0,0030	3,0262
70; 343,15	2,72	9,61	26,14	0,0029	3,2636
80; 353,15	2,74	12,13	33,23	0,0028	3,5036

Para um melhor ajuste o ponto referente aos dados estimados para as temperaturas de 40 e 50 °C foram removidos.

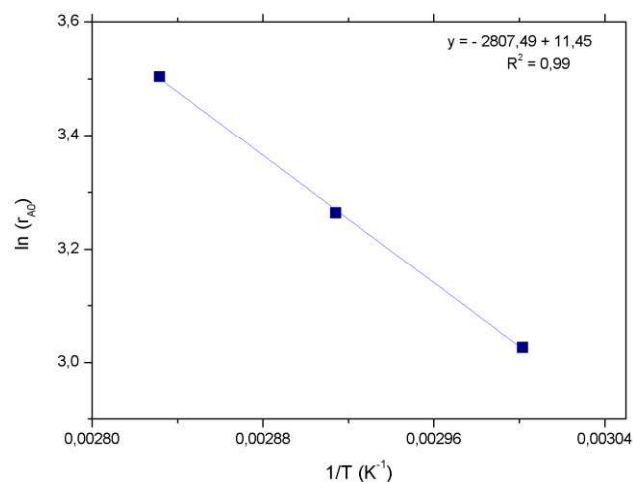


Figura 3. Gráfico $\ln(-r_{A0})$ versus $1/T$.

O coeficiente angular da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados, **Figura 3**, representa a razão entre a energia de ativação aparente e a constante universal dos gases o valor para a razão ($-E_{aAP}/R$) foi igual a $-2807,49$. Sendo $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a energia de ativação aparente, E_{aAP} , para a reação de catalização do glicerol com acetona, utilizando a zeólita H-BEA como catalisador, é igual a $E_{aAP} = 23,34 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4 – Conclusões

Concluiu-se que a Energia de Ativação Aparente, E_{aAP} , envolvida na produção de Solketal, ao utilizar a zeólita H-BEA como catalisador, foi igual a $23,34 \text{ kJ mol}^{-1}$. A conversão de glicerol (X_A) foi entre 70-76 % após 3 h de reação com seletividade de $\approx 98,00 \%$ para o Solketal.

5 – Agradecimentos

CAPES e TPQB/UFRJ.

6 - Bibliografia

- Mota, C. J. A.; Silva, C. X. X.; Gonçalves, V. L. C., Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- Royon, D.; Locatelli, S.; Gonzo, E.E., J. of Supercritical Fluids, v. 58, p. 88-92, 2011.
- Schmal, M., Catálise Heterogênea, Synergia, v.1, 2011.
- Fogler, H. S., 2nd Ed. New Jersey: Hall International Series, p. 338, 1992.