

Empreendedorismo e Inovação: Construindo um Futuro Competitivo para o Biodiesel

04 a 07 de novembro de 2019

Costão do Santinho Resort, Florianópolis – SC



Ficha Catalográfica: Maria José Ribeiro Betetto CRB 9/1.596

Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel (7.: 2019: Florianópolis SC).

Resumos do 7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, 04 a 07 de novembro de 2019 Florianópolis SC. / (Org.). Bruno Galvêas Laviola; Rafael Silva Menezes; Eduardo Soriano Lousada – Florianópolis SC: Costão do Santinho, 2019.

Disponível em: https://www.congressobiodiesel.com.br/

Encontro realizado nos dias 04 a 07 novembro de 2019, com o tema: "Empreendedorismo e inovação: construindo um futuro competitivo para o biodiesel".

1.Bioeconomia. 2. Energia renovável. 3. Bicombustível. I. Laviola, Bruno Galvêas. II. Menezes, Rafael Silva. III. Lousada, Eduardo Soriano. IV. Título.

CDD: 633.85

COMISSÃO ORGANIZADORA

COORDENAÇÃO GERAL

Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia)

Rafael Silva Menezes (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações)

Eduardo Soriano Lousada (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações)

Guy de Capdeville (Embrapa Agroenergia)

Roberto Bianchini Derner (Universidade Federal de Santa Catarina)

Pedro Castro Neto (Universidade Federal de Lavras)

SECRETARIA EXECUTIVA E DE COMUNICAÇÃO

Patrícia Dias Barbosa (Embrapa Agroenergia)

Lilian Matheus Silva (Embrapa Agroenergia)

Daniela Collares (Embrapa Agroenergia)

Gustavo de Lima Ramos (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações)

Daiana Bisognin Lopes (FB Eventos)

Aline Amorim Reis Correa Machado (Embrapa Agroenergia)

Leandro Santos Lobo (Embrapa Agronergia)

André Scofano Maia Porto (Embrapa Agroenergia)

COMISSÃO CIENTÍFICA

HIDROCARB<u>ONETOS RE</u>NOVÁVEIS E BI<u>QUEROSE</u>NE

Amanda Duarte Gondim (UFRN)

Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB)

Carmen Luisa Barbosa Guedes (Universidade Estadual de Londrina)

MATÉRIAS-PRIMAS

Antonio Carlos Fraga (UFLA)

Juliana Espada Lichston (UFRN)

Erina Vitório Rodrigues (UnB)

Letícia Jungmann Cançado (Embrapa Agroenergia)

Leo Duc Haa Carson Schwartzhaupt da Conceição (Embrapa Cerrados)

Sérgio Delmar dos Anjos e Silva (Embrapa Clima Temperado)

Jorge Alberto de Gouvêa (Embrapa Trigo)

Humberto Ubelino de Sousa (Embrapa Meio Norte)

Cesar de Castro (Embrapa Soja)

Fábio Pinto Gomes (Universidade Estadual de Santa Cruz)

Marcelo Fidelis Braga (Embrapa Cerrados)

Maíra Milani (Embrapa Algodão)

PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Paulo Anselmo Ziani Suarez (UNB)

Simoni Margaretti Plentz Meneghetti (UFAL)

Donato Gomes Aranda (UFRJ)

Luiz Pereira Ramos (UFPR)

Rosenira Serpa da Cruz (UESC)

Thais Salum (Embrapa Agroenergia)

CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE

Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG)

Simone Favaro (Embrapa Agroenergia)

Danilo Luiz Flumignan (IFMT)

ARMAZENAMENTO, ESTABILIDADE E PROBLEMAS ASSOCIADOS

Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (INT)

Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB)

Fátima Menezes Bento (UFRGS)

Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR)

COPRODUTOS E BIOPRODUTOS

Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)

Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE)

Simone Mendonça (Embrapa Agroenergia)

Félix Gonçalves de Siqueira (Embrapa Agroenergia)

João Ricardo Moreira de Almeida (Embrapa Agroenergia)

Silvia Belém Gonçalves (Embrapa Agroenergia)

Monica Caramez Triches Damaso (Embrapa Agroenergia)

USO DE BIODIESEL

Itânia Soares (Embrapa Agroenergia)

Aristeu Gomes Tininis (IFSP)

POLÍTICAS PÚBLICAS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Expedito José de Sá Parente Júnior (UFC)

Rosana Guiducci (Embrapa Agroenergia)

Alexandre Cardoso (Embrapa Agroenergia)

Gilmar Souza Santos (Embrapa Mandioca e Fruticultura)

Rafael Silva Menezes (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações)

APRESENTAÇÃO

Este volume contém os resumos dos trabalhos técnico-científicos apresentados no VII Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, realizado na cidade de Florianopolis - SC, de 04 a 07 de novembro de 2019, no Costão do Santinho Resort.

Promovido pela Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel e realizado pelo Ministério da Ciência, tecnologia, Inovações e Comunicações e Embrapa, a sétima edição do congresso traz como tema principal "Empreendedorismo e inovação: construindo um futuro competitivo para o biodiesel". O evento tem, entre seus objetivos, promover a discussão sobre pesquisa, desenvolvimento e inovação na produção e no uso do Biodiesel além de abordar e incentivar o empreendedorismo no setor de Biodiesel.

Ao todo, foram aprovados 560 trabalhos científicos, assim distribuídos nas temáticas: Hidrocarbonetos Renováveis e Bioquerosene, matérias-primas, Produção de biodiesel, Caracterização e controle de qualidade, Armazenamento, Estabilidade e Problemas Associados, Coprodutos e bioprodutos, Uso de Biodiesel e Políticas públicas e desenvolvimento sustentável. O número significativo, assim como a qualidade dos trabalhso apresentados, permite discutir ampamente o tema central escolhido para nortear o evento.

Novamente agradecemos a cada congressista, patrocinadores e apoiadores que juntos contribuíram para o sucesso deste evento.

Os participantes tiveram a oportunidade de trocar informações com os diversos profissionais que ministraram as palestras e com colegas que trabalham com agentes de controle biológico de pragas e doenças no Brasil e em outras partes do mundo.

Foram apresentados 450 resumos de trabalhos em formato poster, abordando 11 áreas temáticas. Estes resumos estão publicaos neste documento.

Mais uma vez agradecemos a todos os participantes, patrocinadores, palestrantes e comissão organizadora, que não mediram esforços e dedicação para que esta edição fosse um sucesso.

Comissão Organizadora do Evento

Efeito catalítico de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja avaliado pelos métodos Rancimat e PetroOxy

Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com), Angela M. T. M. Cordeiro (UFPB, atribuzycordeiro@gmail.com), Amanda D. Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com), Ieda M. G. dos Santos (UFPB, ieda@quimica.ufpb.br), Ary da Silva Maia (UFPB, arymaia@quimica.ufpb.br), Antonio Gouveia de Souza (UFPB, agouveiasouza@gmail.com)

Palavras Chave: Estabilidade oxidativa, Metais de Transição, Biodiesel.

1 - Introdução

Uma das principais preocupações dos órgãos reguladores em relação à especificação do biodiesel é a estabilidade à oxidação. Esta propriedade varia substancialmente, já que as matérias-primas possuem ácidos graxos de diferentes perfis.

Os processos oxidativos, inerentes ao biodiesel, são intensificados na presença de ar (exposição ao oxigênio e à água), luz, calor e pró-oxidantes (hidroperóxidos e traços de metais). Como consequência, ocorrem mudanças nas suas características físicas e químicas, tais como aumento na viscosidade, densidade e quantidade de polímeros, que resultam da formação de gomas e sedimentos, podendo causar problemas no funcionamento do motor (Maia, et al., 2011; Siddharth e Sharma, 2011a)

A literatura (Siddharth e Sharma, 2011b; Sarin et al., 2010; Santos et al., 2011) tem mostrado que traços de metais de transição, tais como cobre, ferro, alumínio, cromo e manganês, catalisam a oxidação do biodiesel, resultando na redução do período de indução. Apesar do biodiesel não conter metais de transição, em níveis significantes, estudos recentes afirmam que traços destes elementos podem ser introduzidos ao combustível, principalmente, durante o processamento, o transporte e o armazenamento.

O efeito catalítico de cada metal é distinto e depende de fatores tais como estado de oxidação, potencial redox, tipo de solventes, disponibilidade de oxigênio, presença de hidroperóxidos, tipo de complexo formado, entre outros. O mecanismo mais simples para a catálise de metal envolve a transferência de elétrons de uma ligação dupla dos lipídios a um íon metálico ou, mais geralmente, a partir do hidrogênio (bis-)alílico em moléculas lipídicas, levando à formação de radical. Em alguns casos, ocorre a formação de complexos ativados com O₂.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo investigar a influência dos cátions dos metais de transição Mn, Co, Cu, Fe, Cr e Zn e Ni na estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de soja pelos métodos rápidos Rancimat e PetroOxy.

2 - Material e Métodos

Os nitratos de metais de transição ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$; $Cr(NO_3)_3.9H_2O$; $Cu(NO_3)_2.3H_2O$; $Co(NO_3)_2.6H_2O$; $Mn(NO_3)_2.XH_2O$; $Zn(NO_3)_2.6H_2O$; $Ni(NO_3)_2.H_2O$) foram dissolvidos em etanol e adicionados ao biodiesel de soja nas concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 mg.L $^{-1}$. Nenhuma turbidez foi observada após esta adição. Foram

realizados os ensaios de estabilidade oxidativa pelos métodos Rancimat e PetroOxy.

O Rancimat foi realizado no equipamento Rancimat 873 da Metrohm, na temperatura isoterma de 110 °C, de acordo com a norma EN ISO 14112. O período de indução (PI) foi obtido pelo ponto de intersecção das duas tangentes da curva de condutividade.

O PetroOxy foi realizado de acordo com a norma ASTM D7545. Este teste mediu o tempo do consumo de oxigênio pela amostra (5 ml) na temperatura de 110 °C e pressão inicial de 700 kPa, utilizando um equipamento da marca Petrotest, modelo petroOxy. A marcação do tempo foi considerada a partir da estabilização inicial da pressão até uma redução de 10% em seu valor.

3 - Resultados e Discussão

Pequenas concentrações Fe³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺ reduziram significativamente o período de indução pelos métodos Rancimat e PetroOxy (Figuras 1 e 2), evidenciando a influência catalítica dos metais sobre a oxidação do biodiesel, mesmo em pequenas concentrações.

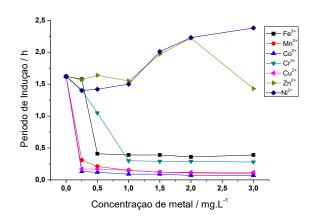


Figura 1. Efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por Rancimat.

Na catálise homogênea, a contração dos íons metálicos é igual à concentração dos sítios ativos presentes no sistema reacional. O aumento do número de sítios ativos implica no aumento da atividade catalítica, portanto, o aumento da concentração do metal também aumenta a atividade catalítica. Isso será realidade até uma concentração limite. Até um ponto de saturação a partir do qual a

competição entre os sítios ativos pelo substrato faz com que não tenha menor variação da atividade catalítica. Isso pode ser observado para o biodiesel contendo os íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} . Para o biodiesel contendo os íons de Fe^{3+} a saturação ocorreu a partir de 0,5 mg.L⁻¹ e para os íons de Cr^{3+} a partir de 1,0 mg.L⁻¹, quando analisado pelo método Rancimat.

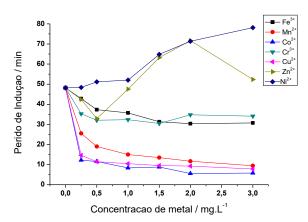


Figura 2. efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por petrooxy.

No método PetroOxy, o efeito catalítico é mais pronunciado a partir de todas as concentrações, devido o ensaio ser realizado sob pressão.

Apenas os íons metálicos Zn²+ e Ni²+ tiveram um comportamento diferenciado dos demais, levando a um aumento do período de indução. Isto pode estar relacionado com a ausência de níveis intermediários do estado de oxidação entre 2+ e 0, diferentemente dos outros íons metálicos estudados (Fe³+, Mn²+, Co²+, Cr³+ e Cu²+), que apresentam maior diversidade de estados de oxidação.

O Rancimat e o Petroxy apresentaram respostas com as mesmas tendências, deixando evidente três grupos de íons metais: o primeiro com Ni^{2+} e Zn^{2+} com um aparente efeito inativador; o segundo, intermediário, com Fe^{3+} e Cr^{3+} ; e o terceiro com Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} com efeito catalítico mais acentuado.

Os estudos realizados por Siddharth e Sharma, 2011a; Siddharth e Sharma, 2011b e Sarin et al., 2010 encontraram o efeito catalítico mais forte para o Cu²+, seguido do Co²+, Mn²+. O Ni²+ e Fe³+ tiverem efeito catalítico semelhantes. Os resultados apresentados por esses pesquisadores para cada metal estão de acordo com os resultados mostrados no presente trabalho, exceto para o níquel. Por esses estudos o biodiesel contendo níquel apresentou efeito catalítico semelhante ao biodiesel contendo ferro.

Segundo a literatura, diferentes fatores podem ser responsáveis pelo efeito catalítico dos metais na oxidação. Apesar disso, não há nenhuma razão clara para os comportamentos diferentes. Acredita-se que a variação observada nas Figuras 1 e 2 pode estar relacionada com a coordenação do metal em solução. Nos complexos de esfera externa, o fluxo de elétrons é diretamente da camada de valência do metal para o grupo-alvo; a transferência de elétrons é rápida e seletiva. Complexos de esfera interna envolvem ligantes ligados ao metal e o fluxo de elétrons é através dos ligantes, sendo lenta e menos exigentes Santos et

al., 2011). No presente caso, observou-se que os metais trivalentes levam a uma menor redução do período de indução do que os bivalentes. Isto pode ser atribuído à maior atração exercida pelos cátions trivalentes, levando à formação de complexos de esfera interna com uma menor atividade catalítica. Neste sentido, cátions bivalentes podem formar complexos de esfera externa, com rápida transferência de elétrons e, consequentemente, uma maior redução do período de indução (Santos et al., 2011).

4 – Conclusões

Pequenas concentrações dos metais Fe³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Co²⁺ e Mn²⁺ reduziram o período de indução do biodiesel de soja. Cu²⁺, Co²⁺ e Mn²⁺ foram os metais que tiveram efeito catalítico mais forte e os metais Zn²⁺ e Ni²⁺ tiveram um comportamento diferenciado, apresentando um aumento do período de indução.

5 – Agradecimentos

UFPB, UFRN, Capes, Finep, RBTB e RBQAV.

6 - Bibliografia

Maia ECR, Borsato D, Moreira I, Spacino KR, Rodrigues PRP, Gallina AL. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. Fuel Processing Technology 2011; 92:1750-5.

Sarin A, Arora R, Singh NP, Rakesh S, Sharma M, Malhotra RK. Effect of Metal Contaminants and Antioxidants on the Oxidation Stability of the Methyl Ester of Pongamia. J Am Oil Chem Soc. 2010; 87:567–72.

Siddharth J, Sharma MP. Long term storage stability of Jatropha curcas biodiesel. Energy 2011a; 36:5409-15.

Siddharth J, Sharma MP. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of Jatropha curcas biodiesel. Fuel 2011b; 90:2045–50.

Santos NA, Damasceno SS, Araujo PHM, Marques VC, Rosenhaim R, Fernandes Jr. VJ, Queiroz N, Santos IMG, Maia AS, Souza AG. Caffeic acid: an efficient antioxidant for soybean biodiesel contaminated with metals. Energy Fuels 2011; 25: 4190–94