

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

# Avaliação do efeito catalítico de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja por P-DSC

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, P-DSC.

## 1 - Introdução

A estabilidade oxidativa pode ser avaliada por métodos rápidos, em que vários parâmetros experimentais são alterados para produzir resultados em um curto intervalo de tempo. Tais parâmetros podem incluir elevação da temperatura, pressão e/ou taxa de fluxo de ar (oxigênio) através da amostra, entre outros (Dunn, 2006; Moser 2009).

O método analítico oficial utilizado para determinar a estabilidade à oxidação do biodiesel é o Rancimat, normatizado pela EN 14112 , que mede o Período de Indução (PI). Por este método, a ANP estabelece o limite de 12 horas de acordo com o Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 da Resolução N° 798/2019.

Outros métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel - P-DSC e PetroOxy vêm sendo propostos na literatura como métodos alternativos ao normatizado Rancimat (Dunn, 2006; Araujo, 2011; Dantas, 2011). Estudos utilizam o P-DSC para determinar os efeitos dos tipos de antioxidantes e a influência das concentrações na estabilidade oxidativa do biodiesel (Dunn, 2006). A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para estudar a auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados e seus ésteres na presença de peróxidos (Litwinienko, 2001).

Nesse sentido, este trabalho teve como avaliar a influência dos cátions dos metais de transição Mn, Co, Cu, Fe, Cr na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por P-DSC.

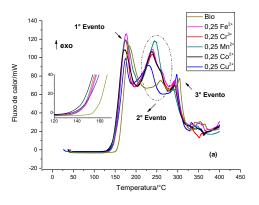
#### 2 - Material e Métodos

Os nitratos de metais de transição (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O; Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O; Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.XH<sub>2</sub>O; Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) 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.

O teste de oxidação acelerada pelo método de calorimetria exploratória diferencial pressurizada foi determinado utilizando um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA-Intruments, modelo DSC Q1000. Na determinação da OOT, modo dinâmico, o ensaio foi realizado na razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, pressão inicial de 700 kPa, sob atmosfera de oxigênio, na faixa de temperatura ambiente até 600 °C. Na determinação do HPOIT, modo isotémico, o ensaio foi realizado em atmosfera de oxigênio, na temperatura de 110 °C e pressão inicial de 700 kPa.

### 3 - Resultados e Discussão

As curvas dinâmicas de P-DSC mostram que o início do processo oxidativo do biodiesel é afetado pelo tipo do metal (Figuras 1a e 1b). Quanto maior o efeito catalítico do metal, maior o deslocamento da curva dinâmica para temperaturas mais baixas, em relação ao biodiesel sem metal. A mesma resposta foi observada por Litwinienko (2001) quando avaliou o efeito da adição de concentrações crescentes de peróxido em óleo vegetal. As curvas dinâmicas apresentaram duas transições exotérmicas principais, que de acordo com este autor, seriam originadas pela formação de hidroperóxidos (primeiro evento) e pela oxidação adicional de peróxido (segundo evento).



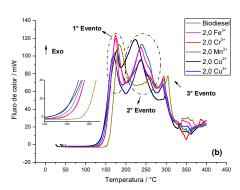


Figura 1. Curvas P-DSC dinâmicas de biodiesel contaminado com (a) 0,25 mg.L<sup>-1</sup> de metal (b) 2,0 mg.L<sup>-1</sup> de metal.

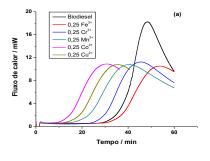
A partir da Figura 1 é possível observar que a variação da concentração dos metais na solução de biodiesel não levou a modificações consideráveis da OOT. O aumento da concentração de 0,25 mg.L<sup>-1</sup> para 2,0 mg.L<sup>-1</sup> teria sido responsável por uma tendência de redução média em torno

de 1% da OOT. Este resultado indica o forte efeito catalítico dos metais, já na concentração mais baixa.

De acordo com a literatura Shahidi (2005), a autoxidação e a decomposição de hidroperóxido por metais são processos muito ativos em lipídeos, pois a presença de metais de transição facilita a formação de radicais. A influência de pares redox de metais na decomposição dos hidroperóxidos (Jain e Sharma, 2011) tem o mesmo efeito nos estágios iniciais da oxidação lipídica que a decomposição bimolecular tem em fases posteriores Shahidi (2005). Assim, as reações redox cíclicas do metal promovem o aumento das concentrações de radicais peróxidos acelerando os estágios posteriores do processo oxidativo. Isto pode ser evidenciado nas curvas dinâmicas de P-DSC (Figuras 1a e 1b), em que o biodiesel na presença de metal apresenta seu segundo evento exotérmico mais intenso e em uma temperatura inferior à do biodiesel sem metal. O terceiro evento (250 - 300 °C) pode estar relacionado às reações de polimerização do biodiesel (Jain e Sharma, 2011).

Nessas temperaturas, as olefinas (mono e poliinsaturadas) começam a isomerizar por meio da reação Diels Alder (reação entre di-olefinas conjugadas e monoolefinas), formando polímeros de alto peso molecular (Jain e Sharma, 2010; Jain e Sharma, 2011). Como pode ser observado, essas reações ocorrem para o biodiesel puro em temperaturas mais elevadas quando comparado ao biodiesel contendo metais.

As curvas isotérmicas de P-DSC de biodiesel (Figuras 2.7a e 2.7b) contendo metais apresentaram diminuição do HPOIT com a adição de diferentes metais (Figura 2.8).



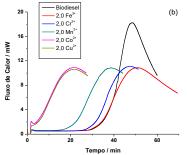


Figura 2. Curvas por P-DSC isotérmicas de biodiesel contaminado com (a) 0,25 mg.L<sup>-1</sup> de metal (b) 2,0 mg.L<sup>-1</sup> do sal.

Observa-se a mesma sequência obtida no método P-DSC dinâmico. As diferenças na sensibilidade dos métodos P-DSC dinâmico e isotérmico (Tabela 1), na avaliação do processo oxidativo do biodiesel, estão relacionadas à energia de ativação do processo. O aumento de 1 °C no método dinâmico acelera exponencialmente a reação de oxidação do

biodiesel. No método isotérmico, temperatura constante, o tempo é a variável do processo, não apresentando efeito significativo em relação à temperatura do ensaio.

Tabela 1. Variação percentual do OOT e do HPOIT com o aumento da concentração dos sal.

Valores de OOT				Valores de HPOIT			
Metal	[0,25]	[2,0]	$\Delta\%$	Metal	[0,25]	[2,0]	$\Delta\%$
Fe	150	149	-0,7%	Fe	34	31	-8,8%
Cr	149	150	0,7%	Cr	32	29	-9,4%
Mn	148	146	-1,4%	Mn	20	20	0,0%
Co	146	142	-2,7%	Co	16	4	-75,0%
Cu	144	142	-1,4%	Cu	12	4	-66,7%
Variação Média %			-1,1%	Variação Média %			-32,0%

#### 4 – Conclusões

As curvas dinâmicas de P-DSC mostram que o início do processo oxidativo do biodiesel é afetado pelo tipo do metal e a presença de metal promove o aumento das concentrações de radicais peróxidos acelerando os estágios posteriores do processo oxidativo. A presença de metais também acelera o processo de polimerização do biodiesel quando submetido a temperaturas mais elevadas. As curvas isotérmicas de P-DSC de biodiesel contendo metais apresentaram diminuição do HPOIT.

#### 5 – Agradecimentos

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

### 6 - Bibliografia

Araújo SV, Rocha BS, Luna FMT, Rola Jr. EM, Azevedo DCS, Cavalcante Jr. CLC. FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. Fuel Processing Technology 2011; 92:1152–5

Dantas MB, Albuquerque AR, Barros AK, Rodrigues Filho MG, Antoniosi Filho NR, Sinfrônio FSM, Rosenhaim R, Soledade LEB, Santos IMG, Souza AG, Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. Fuel 2011; 90:773–8.

Dunn RO. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized—differential scanning calorimetry (P–DSC). American Society of Agricultural and Biological Engineers. 2006; 49:1633–41.

EN 14112, Fat and oil derivatives — Fatty Acid Methyl Esters (FAME) — Determination of Oxidation Stability (accelerated oxidation test), European Committee for Standardization, Berlin, 2003.

Litwinienko G. Autooxidation of unsaturated fatty acids and their esters. J Therm Anal Calorim 2001; 65:639-46.

Jain, S, Sharma, MP. Stability of biodiesel and its blends: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14:667-78.

Jain, S, Sharma, MP. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011; 15:438-48.

Moser BR. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. J Am Oil Chem Soc. 2009; 86:699–706.

Shahidi F, Ed. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2005; Vol. 1.