

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

Análise de esteróides livres e conjugados em biodiesel e misturas biodiesel/diesel

Kelly da Silva Bezerra (LAMES/UFG, kiqarrezeb@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: Borras; Sedimentos; Esteróides.

1 - Introdução

Óleos, gorduras e seus derivados são compostos formados majoritariamente de ácidos graxos. Porém, dentre seus compostos minoritários estão os esteróides, os quais são denominados de "impressão digital" dessas matrizes (GORDON & MILLER 1997). Os fitoesteróides são os esteróides de origem vegetal sendo que dentre eles destacam-se o β-sitosterol, o campesterol e o estigmasterol. Dentre os esteróides encontrados em óleos e gorduras de origem animal, o colesterol é o mais conhecido (ROBERT & JAVITT, 2011). Além dos esteróides na forma livre (S), outras diferentes classes de esteróides podem estar presentes, sendo elas: os ésteres de esterol (SE), quando o grupo hidroxila do esteróide livre é esterificado por um ácido graxo de cadeia longa, saturado ou insaturado, ou por ácidos fenólicos; os esteróides glucosídeos (SG), quando o grupo hidroxila está ligado a um monossacarídeo, geralmente glucose; e esteróides acilados (esterificados) glucósideos (ASG), quando a este monossacárido também está ligado uma molécula de ácido graxo (LEPAGE, 1964). A quantificação de esteroides é importante em biodiesel porque a interconversão das classes de esteróides pode ocorrer dentro dessa biomatriz, dificultando compreender, por exemplo, à quais ácidos graxos os esteróides ES e ASG podem estar ligados (HANG & DUSSAULT, 2010). Outro entrave é no desenvolvimento do método analítico, uma vez que a inexistência de padrões puros e certificados de todos os fitoesteróides e a presença de grande número de espécies moleculares acabam interferindo na qualidade da análise e quantificação. Assim, este trabalho apresenta a aplicação de metodologias para o estudo da composição das principais classes de esteróides em óleos, gorduras e seu principal bioderivado, o biodiesel, utilizando a técnica de HPLC-Particularmente MS/MS. para biodiesel, desenvolvimento é de grande importância, pois, nos últimos anos, tem sido relatada a presença de resíduos gerados durante o processamento, uso e armazenamento do biodiesel, sendo evidenciado que esses resíduos são provenientes de subprodutos e compostos insaponificáveis, principalmente esteróides (KUCHKINA et al., 2011). As pesquisas que citam os esteróides como potencializadores da sedimentação, consideram as classes de esteróides glucosídeos como principais responsáveis pelo problema. Isso porque com a maior polaridade destes, sua insolubilidade no biodiesel tende a ocorrer quando acilglicerídeos são convertidos a ésteres de ácidos graxos (HOED et al., 2008). Com isso, por serem mais apolares que os ésteres que compõe o biodiesel, os hidrocarbonetos do óleo diesel facilitam a ocorrência da precipitação dos SG na mistura Biodiesel/Diesel, denominada Mistura BX. Torna-se então de extrema importância entender como ocorre o processo de solubilidade dos esteróides glucosídeos no biodiesel e em suas misturas.

2 - Material e Métodos

Os métodos de ensaio dos esteróides livres, esterificados, glucosídeos e glucosídeos acilados foram desenvolvidos utilizando um HPLC Agilent 1260 acoplado a triplo quadrupolo de massas sequencial MS/MS (SCIEX -USA) (BEZERRA, 2017). A separação dos esteroides foi feita em coluna C-18 Poroshell 120. A fonte de ionização foi a ionização química à pressão atmosférica (APCI), utilizando o experimento de monitoramento de reações múltiplas (MRM). Foram analisadas dezoito amostras: B0 (diesel), B5 antigo comercial (2013), B5 novo preparado em laboratório (2016), B7 antigo comercial (2015), B7 novo preparado em laboratório (2016), B8 novo preparado em laboratório (2016), B9 novo preparado em laboratório (2016), B10 novo preparado em laboratório (2016), B20 novo preparado em laboratório (2016), B50 novo preparado em laboratório (2016), B100 padrão NIST (EUA), B100 soja cedido pela distribuidora (2014), B100 sebo cedido pela distribuidora (2014), B100 soja/sebo comercial (2015), B100 blenda comercial (2015), B100 novo comercial (2016), B100 usina comercial (2016), Borra usina (2016).

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o conteúdo de esteróides quantificados em cada amostra por classe. Percebe-se que os esteróides esterificados (ES) são majoritários em todas as amostras, seguido pelos esteróides livres (S). Isso indica que a reação de conversão de acilglicerídeos a ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel), a qual suspeitava-se promover também a conversão de esteróides esterificados à esteróides livres, não é tão efetiva para essa segunda situação. Já o conteúdo das classes de esteróides glucosídeos é irrisório frente às outras classes. Vale observar que a amostra de óleo diesel (BO) foi incluída no comparativo, porém a mesma não apresentou esteróides.

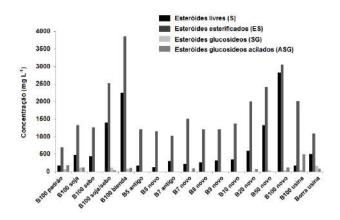


Figura 1. Concentrações das diferentes classes de esteróides nas amostras em estudo.

Os dados demonstraram que em ambas as amostras de biodiesel provenientes de misturas, tanto soja e sebo quanto de outras matérias-primas, o conteúdo em esteróides totais, ou seja, de todas as classes de esteróides, foi mais elevado. Assim, um biodiesel B100 soja/sebo (4093,38 mg.L⁻¹) apresentou maior conteúdo em esteróides totais que a quantidade de esteróides totais no B100 soja (2047,66 mg.L⁻¹) ou a de esteróides totais no B100 sebo (1698,47 mg.L⁻¹). O mesmo aconteceu quando outras oleaginosas além da soja foram utilizadas na produção de blenda. Comparando as amostras de biodiesel padrão, soja, sebo, soja/sebo e blenda, percebe-se que independente da composição do biodiesel, o conteúdo em esteróides livres (S) é inferior ao dos esteróides esterificados (ES). O mesmo pode ser observado em relação ao conteúdo de esteróides glucosídeos (SG) frente aos esteróides glucosídeos acilados (ASG). Considerando o conteúdo em esteróides totais, ou seja, a soma dos esteróides presentes nas quatro classes, percebe-se que a concentração dos mesmos no biodiesel padrão certificado (padrão MRC NIST), denominado B100 padrão é muito menor que para as demais amostras de biodiesel analisadas, os quais apresentam qualidade mínima exigida pelas normativas do controle de qualidade para biodiesel (GUTIÉRREZ-OPPE, 2013). Um biodiesel padrão certificado possui extremo controle de qualidade, passando por diversas etapas de purificação, as quais são inviáveis de serem executadas em uma usina, considerando a rotatividade e o volume de produção. O B100 padrão certificado se equipara ao B100 soja no que diz respeito ao conteúdo em esteróides, devido à utilização da mesma matéria-prima (soja). Porém, o quantitativo de esteróides totais no B100 soja é aproximadamente 73% superior ao do biodiesel padrão certificado, o que demonstra que a execução de etapas não convencionais de purificação como o uso de adsorventes - é fundamental na redução do conteúdo de esteróides (SILVA, 2015). Para entender como é o comportamento dos esteróides totais nas misturas de biodiesel ao óleo diesel, foram comparados os seus conteúdos em diferentes misturas BX. Percebe-se que, conforme é diminuído o conteúdo de biodiesel nas amostras de BX, o conteúdo de esteróides livres e esterificados também diminui. O estudo da real relação entre os esteróides e a formação de sedimentos ("borra") foi realizado comparando as amostras de biodiesel e sua "borra" formada em uma usina produtora de biodiesel, durante a produção do mesmo. Assim, quando se compara o conteúdo de esteróides no B100 usina (aprox. 2729 mg L⁻¹) com o de seus sedimentos denominado Borra usina (aprox. 1855 mg L⁻¹), percebe-se que o conteúdo é maior no primeiro. Porém, o conteúdo de esteróides SG na amostra denominada "Borra usina" é triplamente superior ao conteúdo de SG no "B100 usina". O conteúdo em esteróides livres também aumentou quase três vezes em comparação ao "B100 usina". Já em relação aos esteróides ES e ASG, seus conteúdos no "B100 usina" foram consideravelmente maiores, sendo duas e seis vezes superiores aos presentes na borra. Isso indica que as classes de esteróides que contém ácidos graxos proporcionalmente menos susceptíveis à precipitação que as espécies em que os ácidos graxos estão ausentes. Assim, os esteróides contendo ácidos graxos são mais solúveis em biodiesel. Entretanto, a borra é formada majoritariamente de esteróides esterificados a ácidos graxos, indicando que,

em contraposição ao que se afirma na literatura científica, não somente os SG, mas também os ES são importantes para compreender a formação de borras em biodiesel. Portanto, apesar dos esteróides isentos de ácidos graxos e mais polares poderem ser os iniciadores de um processo de precipitação devido a sua menor solubilidade em biodiesel, a continuidade do processo é dada com a considerável participação de esteróides menos polares, contendo ácidos graxos em suas estruturas.

4 – Conclusões

Os resultados obtidos em relação aos conteúdos de esteróides em diferentes amostras de biodiesel demonstram que a importância dada somente aos esteróides glucosídeos, para resolução da problemática de sedimentação é incompleta. Considerar a presença de esteróides livres e esterificados, bem como seus conteúdos, pode demonstrar maior importância em relação à produção desses sedimentos, uma vez que suas quantidades são muito maiores.

5 – Agradecimentos

MCTIC, UFG, CNPq, Capes e Funape.

6 - Bibliografia

BEZERRA, MK. da S. Desenvolvimento de metodologias por HPLC-APCI-MS/MS para análise de esteróides livres e conjugados em óleos, gorduras e biodiesel. *Tese de Doutorado em Química*, UFG, **2017**.

GORDON, M. H.; MILLER, L. A. D. Sterol composition of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, p. 505-510, **1997.**

GUTIÉRREZ-OPPE, E. E. Gestão da Qualidade do biodiesel no Brasil comparada com modelos internacionais.

GEPROS. Gestão da Produção, Operações e Sistemas, Bauru, Ano 8, nº 2, abr-jun/**2013**, p. 131-149.

HANG, J.; DUSSAULT, P. A concise synthesis of beta-sitosterol and other phytosterols. *Steroids*, v. 75, p. 879–883, **2010**.

HOED, V. V.; ZYAYKINA, N.; DE GREYT, W.; MAES, J.; VERH, R.; DEMEESTERE, K. Identification and Occurrence of Steryl Glucosides in Palm and Soy Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 85, p. 701–709, **2008**.

KUCHKINA, A. Y.; GLADYSHEV, M. I.; SUSHCHIK, N.; KRAVCHUK, E. S.; KALACHOVA, G. S. Biodiesel production from sediments of a eutrophic reservoir. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 2280–2284, **2011**.

LEPAGE, M. The Biosynthesis of Steryl Glucosides in Plants. *Journal of Lipid Research*, v. 5, p. 587-592, **1964**. ROBERT, F. J.; JAVITT, N. B. Autoregulation of cholesterol synthesis: Physiologic and pathophysiologic consequences. *Steroids*, v. 76, p. 211–215, **2011**.

SILVA, M. A. A. Avaliação da eficácia de adsorventes na purificação de biodiesel. *Tese de Doutorado em Química*, Universidade Federal de Goiás, **2015**.