



Revista de Química Industrial

Ano 78 Nº 726 1º trimestre de 2010

ISSN: 0370-694X

*Inovação a Serviço
da Sociedade*

**Materiais
Biorenováveis**



Artigos técnicos:

- ▶ Produção de biodiesel a partir do óleo ácido de macaúba usando lipase imobilizada em fibra de coco.
- ▶ Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja.

BIOCOM

SIMPÓSIO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

RQI

**78 anos contando
a história da Química**

III Workshop de Modelagem Molecular



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA

88 anos
Acreditando na Química Brasileira

Todo ano a ABQ promove eventos



CBQ

Congresso Brasileiro de Química



SIMPEQUI

Simpósio Brasileiro de Educação Química



Encontro Nacional de Tecnologia Química



Simpósio Nacional de Biocombustíveis

Informações:
www.abq.org.br

Editorial

Após dois anos de inatividade a ABQ retoma a publicação da RQI – Revista de Química Industrial.

O novo projeto editorial e gráfico ainda não se encontra totalmente finalizado. Melhorias serão acrescentadas no correr deste ano de 2010.

O fundamental é que a “marca” RQI tenha retornado ao mercado, aos associados, a comunidade química.

Esta edição trás, contadas em poucas linhas, a história desta senhora de 78 anos que tem passagens fortes pela vida da Química no Brasil.

Como Reportagem de Capa, uma entrevista com o Prof. Dimitrios Samios do Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (Cecom) do Rio Grande do Sul que fala sobre os materiais biorenováveis.

Cobertura de evento foi a ponte para se ter algumas opiniões sobre a situação da modelagem molecular no Brasil.

Artigos técnicos sobre a produção de biodiesel a partir de óleo e da influencia de metais na estabilidade do biodiesel encorpam a pauta desta edição.

Notícias do que está acontecendo no mercado fecham este novo capítulo editorial que esperamos possa alcançar o objetivo de relançar a publicação. Novas reportagens e artigos técnicos esperamos receber para as próximas edições, assim como anunciantes, fundamentais a melhoria e manutenção da publicação.

A todos uma boa leitura.

Corpo Técnico da ABQ

EXPEDIENTE

Associação Brasileira de Química

Utilidade Pública Federal:
Decreto nº 33.254 de 8/7/1953
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208
20071-004 – Rio de Janeiro – RJ
Tel/fax: 21 2224-4480
e-mail: secretaria@abq.org.br
www.abq.org.br

RQI – Revista de Química Industrial
é uma publicação da ABQ.

Fundador

Jayme da Nóbrega Santa Rosa.

Editoria

Corpo Técnico da ABQ

Conselho Editorial

Airton Marques da Silva
Alvaro Chrispino
David Tabak
Magda Beretta
Newton Mario Battastini
Peter Rudolf Seidl.

Coordenador

Celso Augusto C. Fernandes.

Criação da logomarca, arte e diagramação

Adriana dos Santos Lopes.

Comercialização /Publicidade

AG Eventos Assessoria
Tel/Fax: 51 3333-2428 / 3331-3770
e-mail: adriana@ageventos.com.br

Impressão

Gráfica Barra Quatro
Tel: 21 2283-1409
e-mail: vendas@barraquatro.com.br
www.barraquatro.com.br

© É permitida a reprodução dos artigos e reportagem desde que citada a fonte. Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores



ISSN: 0370-694X

Revista de Química Industrial

Ano 78 Nº 726 1º trimestre de 2010

Sumário

- 1 Editorial.
- 2 Sumário.
- 3 Acontecendo: Simpósio de Biocombustíveis.
- 4 RQI: 78 anos contando a história da Química.
- 6 Capa: Materiais Biorenováveis: Inovação a Serviço da Sociedade.
- 11 Acontecendo: Escola de Química inaugura Sala de Estudos Arikerne Sucupira.
- 12 Modelagem Molecular no Brasil.
- 18 Artigo técnico: Produção de biodiesel a partir do óleo ácido de macaúba usando lipase imobilizada em fibra de coco.
- 22 Notícia: Fusão no Mercado Sucroalcooleiro.
- 23 Artigo técnico: Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja.

Simpósio de Biocombustíveis

Em abril de 2008 ocorreu em Recife, no Centro de Tecnologia da UFPE, o 1º Simpósio Nacional sobre Biocombustíveis – BIOCOM.

O evento foi uma aposta da ABQ numa área de grande desenvolvimento tanto no Brasil como em nível mundial. Está na moda falar de biocombustível.

Mais do que um simples modismo, a Associação entendeu ser necessário abrir este espaço para que pesquisadores, técnicos, profissionais de indústrias e alunos possam trocar subsídios, apresentar seus trabalhos e receber informações do que há de novidades no mercado.

Para onde e até aonde vai o desenvolvimento dos biocombustíveis? Esse questionamento é o mote para a realização dos simpósios.

Em 2008 foram apresentados temas como a **Formação de recursos humanos para a cadeia produtiva de biocombustíveis; Matérias primas; Tecnologia dos processos;** além da discussão sobre o **Futuro dos biocombustíveis no Brasil.** O Simpósio contou com presença de representantes de autarquias, de empresas e de universidades como Florival de Carvalho da ANP, José Geraldo Eugênio de França da EMBRAPA, José Fernando Jucá do CETENE/MCT, Armando Guedes Coelho da FIRJAN, Andrea Cristina Barros da Biofábrica Miguel Arraes, José Neiva Junior da Tecbio, Leda Maria Gottschelk do IQ-UFRJ e José Ribeiro Junior da UFPI.

Em 2009, ainda no mesmo local em Recife, foram apresentados os temas **Programa de biocombustíveis no Brasil; Desenvolvimento tecnológico dos biocombustíveis; Controle de qualidade em biocombustíveis; Alimentos x Biocombustíveis; Custo da fabricação e logística de biocombustíveis; Eficiência na síntese de biocombustível; Pirólise de biomassa para produção de biocombustíveis;** e discutiu-se os

Problemas associados à produção e de co-produtos de biocombustíveis e Biocombustíveis: desafios. Naquele ano o 2º BIOCOM teve como alguns de seus palestrantes, Alberto Fontes Junior da Petrobras Biocombustíveis, Maria Cristina Saba do CENPES, Cristiane de Andrade Moreira da ANP, Napoleão Beltrão da Embrapa Algodão, José Dilcio Rocha da Embrapa Agroenergia, Renato Pontes do Sindaçúcar de Pernambuco, Leen Schellekens da Mettler Toledo, Arnaldo Walter da UNICAMP, Donato Aranda da EQ/UFRJ, Luiz Pereira Ramos da UFPR, Nelson de Lima Filho da UFPE.

Nos dois eventos foram liberadas *Cartas de Recife* com recomendações emitidas a partir das discussões estabelecidas. As mesmas podem ser vistas em www.abq.org.br/biocom no link Histórico.

Neste ano de 2010 o 3º BIOCOM permanece perguntando sobre o **futuro dos biocombustíveis no Brasil** com questões sobre o **controle analítico, o que fazer com a glicerina, etanol de segunda geração, a transição do sistema de leilões públicos para o mercado aberto, o agronegócio e problemas na produção.**

Desta feita o Simpósio ocorrerá no Centro de Eventos da FIRJAN na cidade do Rio de Janeiro dias 8 e 9 de abril. A programação pode ser acessada em www.abq.org.br/biocom.

Nomes conhecidos no setor estarão presentes: Alberto Fontes Junior da Petrobras Biocombustíveis, Sonia Maria Cabral de Menezes do CENPES, Ricardo Borges Gomide do Ministério das Minas e Energia, Regina Celi Lago da Embrapa Alimentos, Armando Guedes Coelho da FIRJAN, José Fernando Jucá do CETENE/MCT, Manoel Lima Verde do CENEA e da UNICAMP, Luiz Pereira Ramos da UFPR, Nei Pereira Junior e Luiz Antonio D'Ávila ambos da EQ-UFRJ e Claudio Mota do IQ-UFRJ.

RQI 78 Anos Contando a História da Química

*Adm. Celso Augusto Caldas Fernandes
Gerente de Eventos da ABQ*

Em fevereiro de 1932, pela primeira vez era publicada a Revista de Química Industrial.

Fruto do sonho de um idealista que acreditava que a Química e a Indústria, parceiras em todas as suas extensões, seriam o futuro de muitas gerações.

Há poucos anos haviam se formado os primeiros profissionais da área pela antiga Universidade do Brasil, e existiam muitas oportunidades de negócios e empregos.

Este homem era Jayme da Nóbrega Santa Rosa, seu primeiro Editor.

A RQI é a mais antiga revista de Química do Brasil ainda em atividade, assim como foi o primeiro periódico.

Nas páginas da RQI foram estampadas todas as novidades do setor. Do lançamento de plantas industriais a inauguração das fábricas; o início da produção de muitos produtos e insumos; a criação dos pólos petroquímicos; a criação e o crescimento da Petrobrás; a difusão dos cursos de Química, Química Industrial, Engenharia Química; a dedicação de muitos que fizeram desta ciência seu trajeto de vida, como as Professoras Hebe Lamarte Martelle e Eloisa Biassoto Mano, os Professores Otto Richard Gottlieb e Newton Bhurer, todos colaboradores por anos das páginas da RQI.

Inúmeras notícias do Brasil e do mundo foram retratadas nestas páginas em uma época que não existia Internet, nem celular. Notícias do Japão, um emergente após a 2ª grande guerra, da Europa e dos Estados Unidos da América eram publicadas mensalmente graças a uma enorme quantidade de informativos estrangeiros assinados e obtidos pela credibilidade da publicação e de seu Editor.

A RQI manteve estreito contato com os Conselhos de Química e as associações profissionais sempre abrindo espaços as suas informações, divulgando seus congressos e a normatização das carreiras profissionais universitárias e os cursos técnicos.

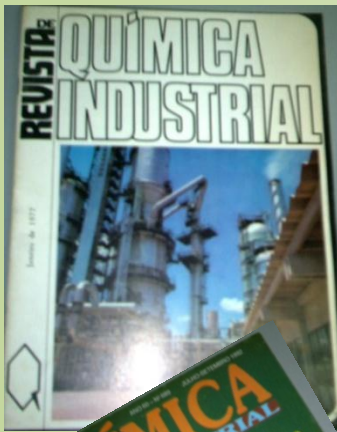
Empresas hoje estabelecidas há tempos no Brasil, que iniciavam aqui suas atividades, figuravam entre notícias e anúncios. Outras tantas que não sobreviveram e hoje não existem mais, também. Na página ao lado pode-se ver anúncios dos anos 60 a 80.

Ainda na página ao lado, a capa da nº 1, em fevereiro de 1932, em destaque no centro e outras capas, com as variações da marca da RQI.

Com certeza, o principal aspecto a ser observado, é que a RQI sempre publicou artigos técnicos de inúmeros pesquisadores e professores do mais alto nível. Reportagens e notícias do que vinha ocorrendo no mercado foram publicadas muitas vezes como “furos” de informação para a mídia segmentada. Um dos componentes importantes é que a RQI sempre pautou suas edições na defesa de grandes causas como a da estabilidade e crescimento da Petrobrás, por exemplo.

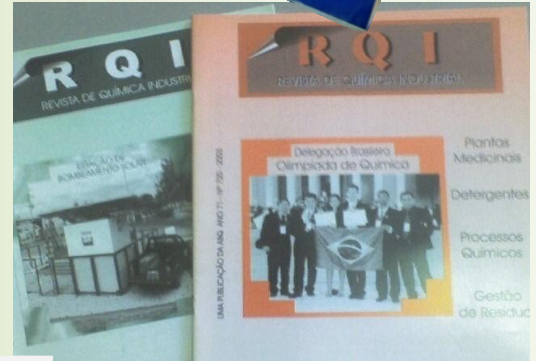
Jayme Santa Rosa editou a RQI por ininterruptos 55 anos, tendo neste período o apoio e assessoria de alguns como Seldon Parkes, Peter Seidl, Celso Fernandes, Arikerne Sucupira.

Outras publicações nasceram e cresceram na área geral da química ou segmentadas por seus diversos setores, ocupando espaços, mas a RQI jamais deixou de ser publicada ainda que sua periodicidade fosse dificultada.

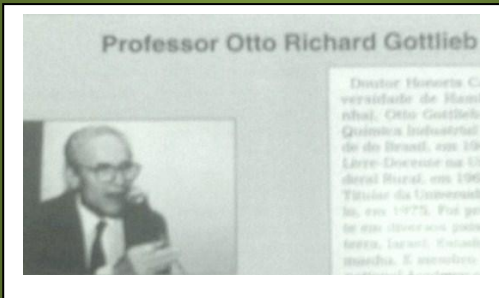


RQI

EDIÇÃO Nº 1 EM FEVEREIRO DE 1932
PASSANDO POR
1942, 1958, 1973 E 2004



Artigo de Otto Gottlieb:
autores consagrados



Reportagens:
primeira revista a noticiar
a inauguração



Entrevista com o
Presidente da Petrobrás:
personalidades



PUBLICIDADE ANOS 60/70

Materiais Biorenováveis: Inovação a Serviço da Sociedade

Jornalista Erika Hanssen Madaleno
Registro Profissional 4728 MTB

O Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (Cecom) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Ufrgs) é um dos pontos de referência no Brasil e no mundo nesta área. Tudo começou no ano de 2000, com a proposta do controle da qualidade dos combustíveis no Estado em uma parceria com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

A estrutura foi crescendo de tal forma que o Laboratório de Combustíveis (Labcom) do Cecom está pronto para receber a ISO 17025, norma internacional que permite a aceitação dos seus laudos em aproximadamente 43 países que possuem sistema correspondente ao Inmetro do Brasil. Além disso, o Cecom, através de seu setor de Pesquisa e Desenvolvimento, atua fortemente no campo da pesquisa e há cinco anos vem se destacando internacionalmente por gerar metodologia de caracterização analítica de combustíveis e biocombustíveis e produtos que têm sua origem em materiais biorenováveis, especialmente polímeros a partir do biodiesel, produzido por óleos vegetais.

As perspectivas são animadoras para o mercado, mas o Centro não quer perder seu foco principal, que é a produção do conhecimento. “Devemos realizar o maior número de opções e oportunidades. Se isso é bom, ou ruim, a ética científica nos diz que não podemos renegar, pois somos, por natureza, feitos a buscar a verdade e a novidade. Para nós, não é nada mais do que trabalhar com dedicação e com a ciência para podermos produzir todas essas opções”, afirma o professor e doutor Dimitrios Samios, coordenador do Cecom e responsável por vários projetos.

Samios deixa claro, porém, que os cientistas pretendem estar por perto para ver a utilização positiva do seu trabalho, caso o governo ou as empresas se interessem por



Arquivo Cecom/IQ/Ufrgs

Prof. Dimitrios Samios coordena o Cecom

objetivos maiores. O Cecom está realizando uma grande linha de pesquisa, que permite conseguir diferentes resultados, não baseados apenas no produto original: no óleo, no açúcar ou na proteína, mas, após modificação, obter elementos que cheguem à última, ou à penúltima, geração, como ésteres e poliésteres. “Da simples molécula, até a polimerização, precisa uma série de passos e nós temos um laboratório que se destaca mundialmente”, afirma o coordenador.

Em sua opinião, o Cecom se enquadra entre os poucos que já têm esta filosofia e obtém resultados com altíssimo valor agregado. O objetivo do Centro é o de não utilizar os biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, somente para queima, mas também para o uso muito mais nobre. “Há produtos do nosso dia-a-dia, desde remédios, até tintas, revestimentos, ou tecidos, para os quais nós podemos transferir a origem de agora a produtos renováveis biologicamente”, alerta Samios.

O mérito deste setor da Universidade do Rio Grande do Sul é ter descoberto uma nova maneira para sintetizar, caracterizar e fazer este trabalho. São estudos de materiais avançados a partir de materiais biorenováveis. “Queimar óleo, o ser humano sempre fez. A novidade é produzir um novo produto a partir deste óleo”, destaca o cientista.

Os pesquisadores da Ufrgs publicaram vários artigos sobre o tema, mostrando, por exemplo, a produção de poliéster, quimicamente já obtido em escala de laboratório. A etapa posterior é verificar a viabilidade econômica de todo o processo. A próxima publicação será sobre um material com o qual se pode retirar metais da água, mesmo cobre e ferro. “São resultados obtidos no laboratório que estamos publicando neste momento. O quimicamente



Arquivo Cecom/IQ/Ufrgs

O Cecom produz polímeros a partir de óleos vegetais

viável nós já estamos vencendo”, adianta Dimitrios Samios. Para o pesquisador, haverá um futuro muito grande na visão ecológica mundial. Não será mais preciso tirar da terra o petróleo para fazer um produto.

O coordenador do Cecom lembra que o mais antigo óleo que o ser humano conhece é o azeite de oliva. A ideia não é pegar este azeite e queimar como biodiesel, mas poder fazer, a partir da característica de uma ligação dupla da sua molécula, vários tipos de moléculas.

A soja, por sua vez, tem diferentes números de ligações duplas, o que gera outro tipo de produto. Passando para a linhaça, os girassóis, para o sebo do gado, tudo cria uma família muito grande de elementos distintos. Dimitrios Samios não acredita que o Cecom seja o único a realizar este tipo de trabalho, mas, a

Estrutura do Cecom:

Coordenação - Prof. Dr. Dimitrios Samios
(dsamios@iq.ufrgs.br)

Vice-Coordenação - Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki

Equipe Responsável - Profa. Dra. Annelise Engel Gerbase, Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki, Prof. Dr. Dimitrios Samios, Profa. Dra. Márcia Martinelli, Profa. Dra. Márcia Messias da Silva, Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba.

Apoio Técnico - Químico Aleksandro Helgueira, Química Ana Maria Nucci, Técnico Químico Carlos Cauduro, Química Carmem Borges, Técnica Química Daniela Libardi, Motorista Coletor Gilmar Drago, Motorista Coletor Leandro Câmara, Técnica Química Luciane Goulart, Químico Marcos Fernandes, Técnico em Contabilidade Marcos Oliveira da Rosa e Técnico Químico Vinícius Peres.

Contatos:

Setor Administrativo:

Tel. (51) 3308.9877

e-mail: amnucci@iq.ufrgs.br e marcos@iq.ufrgs.br

Setor Técnico:

Tel. (51) 3308.9880

e-mail: lcomb@iq.ufrgs.br

Setor da Qualidade:

Tel. (51) 3308.9884

e-mail: cborges@iq.ufrgs.br

E-mail: lcomb@iq.ufrgs.br

cada vez que um artigo é publicado por seus pesquisadores, há uma série de consultas provenientes até de outros países. Nos congressos mundiais em que participa como palestrante, Samios também recebe pedidos de esclarecimento sobre o sistema desenvolvido no Centro da Ufrgs, especialmente de alemães e japoneses, mas o Cecom está disposto a atender a qualquer empresa brasileira que também tiver interesse.

As pesquisas estão entrando na fase de um grande número de multiplicidade, onde são apanhados diferentes tipos de óleos, que podem

gerar dois ou três diferentes produtos. Depois vêm as combinações com os percentuais, que criam outros elementos, tornando esta multiplicação da química uma característica importante. De acordo com Samios, não adianta produzir sem caracterizar e o laboratório gaúcho, com a colaboração de várias pessoas, tem exatamente esta qualificação: produzir e fazer testes, para ver se têm propriedades elétricas, de detergentes, se têm propriedades de isolamentos, de revestimento, ou se pode se transformar num bloco com propriedades elásticas. “Todas estas coisas existem no Brasil, mas nós temos aqui na Ufrgs uma das mais destacadas instituições e por isso nós trabalhamos exatamente nesta direção”, analisa o coordenador.

Os pesquisadores da Universidade gaúcha já podem produzir vários produtos e cada uma das famílias obtidas tem utilizações. Desde um polímero simples, que pode ser uma resina de uma tinta, ou a aplicação em fármacos, produzindo nanocápsulas, dentro da nanotecnologia. Todos esses materiais têm uma gama de propriedades muito grande, permitindo um vasto número de aplicações. “Com esta química que nós estamos fazendo, não é possível substituir a petroquímica, que domina

Os cientistas trabalham com todos os equipamentos de segurança



Arquivo Cecom/IQ/Ufrgs



Arquivo Cecom/IQ/Ufrgs

Um densímetro é utilizado nas pesquisas

o mundo hoje. Mas a petroquímica está, neste momento, recebendo um caminho paralelo, porque nunca se substitui algo de um dia para o outro. Isso requer um trabalho específico, mas, com certeza, abre um caminho novo”, prevê Dimitrios Samios.

O coordenador do Cecom lembra que sempre há dificuldades para qualquer laboratório de receber matérias-primas, mas o laboratório do Instituto de Química da Ufrgs desenvolveu uma maneira própria, uma metodologia que não depende de nenhum fornecedor. “Nós podemos comprar um óleo na prateleira e fazer o produto que nós queremos e esta foi uma das nossas grandes jogadas, uma forma de enfrentar o problema. Começar, mas não do absoluto zero. Nós podemos transformar, passando pela forma do biodiesel, o que é uma questão difícil em outras áreas”, define Samios.

Na opinião do coordenador, esta foi uma parte muito importante, do ponto de vista educacional, e todos seus alunos precisam entrar no seu laboratório. São treinados para saber produzir biodiesel, otimizar seus conhecimentos e acompanhar a literatura internacional. Samios recebe vários trabalhos do mundo para avaliar e sabe o que está

acontecendo hoje nesta área. “Eu acredito que, nesta parte, nós estejamos, provavelmente, entre os melhores, na companhia dos norte-americanos, ou dos próprios europeus”.

O Cecom tem pedidos contínuos de informação de pesquisadores de todos os continentes e vários países como Índia, Paquistão e da União Européia solicitam cooperação científica. O trabalho da Universidade do Rio Grande do Sul está sendo reconhecido mundialmente. Dimitrios Samios admite que outros laboratórios devem estar realizando pesquisas semelhantes, mas tem certeza de que o Cecom está na ponta junto com os demais, o que já é uma questão muito boa, em sua análise.

Os pesquisadores do Cecom são reconhecidos mundialmente



Arquivo Cecom/IQ/Ufrgs

Alguns trabalhos publicados pelos pesquisadores do Cecom:

- 1-Title: Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: Synthesis and characterization
Author(s): Reiznautt QB, Garcia ITS, Samios D
Source: MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-MATERIALS FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS
Volume: 29 Issue: 7 Pages: 2302-2311 Published: AUG 31 2009.
- 2-Title: On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides
Author(s): Martini DD, Braga BA, Samios D
Source: POLYMER Volume: 50 Issue: 13 Pages: 2919-2925 Published: JUN 19 2009
- 3-Title: A Transesterification Double Step Process - TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides - Author(s): Samios D, Pedrotti F, Nicolau A, et al.
Source: FUEL PROCESSING TECHNOLOGY Volume: 90 Issue: 4 Pages: 599-605 Published: APR 2009
- 4-Title: Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques - Author(s): Nicolau A, Mariath RM, Samios D
Source: MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-BIOMIMETIC AND SUPRAMOLECULAR SYSTEMS Volume: 29 Issue: 2 Special Issue: Sp. Iss. SI Pages: 452-457 Published: MAR 1 2009
- 5-Title: Hybrid films synthesised from epoxidised castor oil, gammaglycidoxypropyltrimethoxysilane and tetraethoxysilane.
Author(s): MARTINELLI, M. ; LUCA, Maria Augusta de ; BARBIERI, Claudia Caroline Teixeira .
Progress in Organic Coatings, v. 65, p. 375-380, 2009.
- 6-Title: Metals, metalloids and hydrocarbons monitoring in marine sediment during drilling activities using NAFs. - Author(s): PERALBA, M. C. R. ; POZEBOM, Dirce ; SANTOS, João Henrique Zimnoch dos ; MAIA, Sandra Maria ; BARRIONUEVO, Simone ; PIZZOLATO, T. M. Deep-Sea Research. Part 2, Tropical Studies in Oceanography , v. 56, p. 22-31, 2009.
- 7-Title: Numerical simulation of biological base pairs considering geometric and energetic criteria
Author(s): Da Silva SDR, Samios D, Netz PA, et al.
Source: APPLIED MATHEMATICS AND COMPUTATION Volume: 200 Issue: 2 Pages: 602-609
Published: JUL 1 2008
- 8-Title: The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry
Author(s): SILVA, M. M. ; JESUS, Alexandre de ; VALE, Maria Goreti Rodrigues. Talanta (Oxford), v. 74, p. 1378-1384, 2008.
- 9-Title: ES IPT-exhibiting protein probes: a sensitive method for rice proteins detection during starch extraction. - Author(s): Cardoso MB, Samios D, da Silveira NP, et al.
Source: PHOTOCHEMICAL & PHOTOBIOLOGICAL SCIENCES Volume: 6 Issue: 1 Pages: 99-102
Published: 2007
- 10-Title: Organic-inorganic films based on hydroxylated soybean oils
Author(s): GERBASE, A. E. ; BRASIL, Márcia Campos ; LUCA, Maria Augusta de ; GREGORIO, José Ribeiro. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 84, p. 289-295, 2007.
- 11- Title: Bioconversion of L-phenylalanine into 2-phenylethanol by *Kluyveromyces marxianus* in grape must cultures. Author(s): GARAVAGLIA, Juliano ; FLORES, Simone Hickmann ; PIZZOLATO, T. M. ; PERALBA, M. C. R. ; AYUB, Marco Antônio Zachia .
World Journal of Microbiology and Biotechnology , v. 23, p. 1273-1279, 2007.
- 12-Title: Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization
Author(s): . MONTEAVARO, Luciana ; SILVA, Eduardo de O. da ; COSTA, Ana Paula Oliveira ; SAMIOS, Dimitrios ; GERBASE, A. E. ; PETZOLD, César Liberato . Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 82, p. 365-371, 2005.
- 13- Title: Characterization of hydroxyaromatic compounds in vegetable oils by capillary electrophoresis with direct injection in an oil-miscible KOH/propanol/methanol medium.
Author(s): PIATNICKI, C. M. S. ; MENDONÇA, Carla Rosane Barboza ; BICA, Clara Isméria Damiani; ALFNSO, Ernesto Simó ; RAMOS, Guillermo Ramis . Electrophoresis, alemanha, v. 26, n. 17, p. 3307-3314, 2005.
- 14- Water in soybean oil microemulsions as medium for electroanalytical measurements.
Author(s): Carla R. B. Mendonça¹, Clara I. D. Bica², Clarisse M. S. Piatnicki^{2*} . PIATNICKI, C. M. S. ; MENDONÇA, Carla
Rosane Barboza ; BICA, Clara Isméria Damiani.
Journal Of The Brazilian Chemical Society, Campinas, v. 14, n. 4, p. 628-636, 2003.

Escola de Química Inaugura Sala de Estudos Arikerne Sucupira

Em 24 de fevereiro em Solenidade na Escola de Química da UFRJ, foi inaugurada a **Sala de Estudos Arikerne Rodrigues Sucupira**. A mesma foi construída no Espaço Isaac Plachta que fica no Bloco I, subsolo.



Katia Cristina

Peter Seidl dá início a Homenagem

Presentes a reunião professores, diretores, amigos e como convidado de honra o filho do homenageado, Alan Sucupira que se fez acompanhar de sua esposa.

Nas palavras daqueles que participaram da festividade, nada mais justo que esta homenagem a um dos professores que muito trabalharam pela Escola, e em particular pelo DPO – Departamento de Processos Orgânicos onde esteve lotado, sendo apontado como o ponto de equilíbrio entre tantos interesses de pesquisadores e professores sempre conseguindo por meio do diálogo que as arestas fossem aparadas e as questões resolvidas. Como Chefe do Departamento por muito tempo sempre

norteou colegas com sua postura simples e correta.

Na Solenidade conduzida pelo Prof. Peter Seidl, amigo e colega do homenageado, falaram sobre o Prof. Sucupira, Adelaide Antunes relatando seu contato com a Escola de Química, Daniel Barreto falando sobre sua passagem pelo DPO, Dilson Rosalvo que falou sobre o trabalho junto ao Conselho Regional de Química – 3ª Região de onde o homenageado foi Presidente e Celso Augusto Fernandes que falou sobre suas atividades na Associação Brasileira de Química onde Sucupira foi Diretor-Tesoureiro e Diretor de Eventos em mais de 30 anos de participação.

Por fim, seu filho bastante emocionado, agradeceu a homenagem dizendo-se extremamente feliz por ver o nome de seu pai atrelado a uma Sala de Estudos. Essa, em sua opinião, é a maior prova que como professor ele atingiu seus objetivos.

Celso Fernandes recebe Alan Sucupira e esposa



Katia Cristina

Modelagem Molecular no Brasil

De 12 a 14 de março de 2010 nas instalações do Hotel Quality Niterói em Camboinhas, ocorreu o III Workshop de Modelagem Molecular realizado pela Escola de Química da UFRJ e pelo Instituto de Química da UFF, sendo organizado pela Associação Brasileira de Química. A coordenação do Workshop foi do Prof. José Walkimar de Mesquita Carneiro e o Coordenador Geral do Projeto é o Prof. Peter Rudolf Seidl.

A RQI esteve no evento e aproveitando a oportunidade de encontrar juntos vários professores com pesquisa e trabalhos publicados na área, além de alunos de mestrado e doutorado, pode conversar com alguns, assim como realizou com dois professores e um aluno, entrevistas sobre o momento que vive a Modelagem Molecular no Brasil.



Celso Fernandes

Parte da assistência do workshop

O Prof. Claudio Mota do IQ-UFRJ foi um dos palestrantes. Perguntado sobre o que achou do evento, ele disse: *“o III Workshop de Modelagem Molecular foi uma excelente oportunidade para ouvir grandes especialistas brasileiros na área, e discutir os avanços mais*

recentes”. E acrescentou *“Há de se destacar as aplicações de simulação para efeito de solvente em reações de formação de biodiesel e produção de fármacos. Outro tópico que mereceu destaque foi a modelagem de materiais, área em que a técnica tem avançado*

significativamente nos últimos anos, permitindo o entendimento da catálise e dos processos de adsorção em nível molecular”.

Outro professor presente foi Willian Ricardo Rocha da UFMG. Disse ele: “*O workshop foi muito importante para ver a qualidade dos trabalhos que vem sendo desenvolvidos nessa área no estado do Rio de Janeiro. Vários trabalhos de muita qualidade e de grande relevância científica vem sendo desenvolvidos e foram apresentados. A formatação do workshop foi muito bem definida, permitindo a interação entre os alunos e pesquisadores e, por conseguinte, possibilitando o estabelecimento de novas colaborações científicas entre grupos de diferentes regiões do país. Desta forma eu considero que o III Workshop de Modelagem Molecular foi um sucesso e, aproveito a oportunidade para parabenizar e agradecer os organizadores (Prof. Peter Seidl e Prof. Walkimar Carneiro) pela excelente iniciativa”.*

Entrevistamos José Walkimar de Mesquita Carneiro do IQ-UFF e Marcos Serrou do Amaral da UFMS. Ambos, falam de suas experiências e traçam alguns caminhos para o futuro.

Vejam suas idéias a seguir.

RQI – O que o fez ingressar na área de modelagem molecular e por quê?

Walkimar – “*O motivo que me levou a trabalhar com Modelagem Molecular / Química Computacional pode ser atribuído a um misto de aptidão natural e desígnios do destino. Eu sempre gostei de matemática. Até hoje é minha paixão (científica) número 1. Tendo ingressado em um curso de Química*

Claudio Mota
em sua fala



Celso Fernandes

(não fiz matemática porque não queria ser professor) foi natural que procurasse, dentro da química, a área mais afeita à matemática, ou que exigisse um pouquinho mais de conhecimentos matemáticos, no caso a físico-química. Além disto, após conhecer um pouquinho sobre ciências e a pesquisa científica percebi que deveria seguir carreira fazendo ciências básicas. Foi isto que me levou a fazer pós-graduação em Físico-Química. Inicialmente eu pensava em trabalhar com espectroscopia e é aí que entra a contribuição do destino. Quando cheguei no IME em 1984 para iniciar o mestrado, o meu orientador de pós-graduação, Prof. Peter Seidl, estava iniciando trabalhos na área de modelagem molecular. Inclusive dispunha de uma cópia do programa MM2 (mecânica molecular) que havia sido obtida com o Prof. J. Bernassau. O programa precisava ser instalado em um computador Burroughs, então disponível no

IME, o que implicava compilação, depuração, avaliação de funcionalidade etc. Isto obviamente me tomou um bom tempo (ou tempo bom, dependendo do ponto de vista) mas também me fez aprender muito sobre mecânica molecular e sobre modelagem molecular como um todo. O resultado disto foi minha dissertação de mestrado, apresentada em fevereiro de 1996, e minha capitulação para a área de Modelagem Molecular / Química Computacional.”

Marcos - *“Ingressei na área considerando a variedade de aplicações (computacionais) e a utilização de recursos computacionais nas pesquisas. Antes de ingressar no doutorado, por vontade própria, tive que escolher alguma área que tivesse utilização de computadores, desenvolvimento e utilização de pacotes computacionais. Este foi meu critério número zero”.*

RQI - *A modelagem molecular tem nos dias atuais a visibilidade que deveria ter no*

âmbito da pesquisa?

Marcos - *“Acredito que esteja melhorando. Isso se deve, provavelmente, a exigência cada vez maior de interpretações teóricas embasadas pela Modelagem Molecular de resultados experimentais.”*

Walkimar - *“Totalmente. Hoje a Modelagem Molecular/Química Computacional é uma técnica facilmente acessível, capaz de fornecer informações fundamentais sobre os mais variados problemas relacionados à estrutura das moléculas e indispensável em várias situações. Em minha opinião a Modelagem Molecular / Química Computacional deve ser vista como uma técnica que está à disposição dos químicos e físicos que tem a mesma relevância que as técnicas experimentais mais comuns. As metodologias experimentais aplicadas ao estudo de propriedades moleculares se beneficiam fortemente das técnicas de simulação e vice-versa. Uma é complementar à outra. As duas se somam*



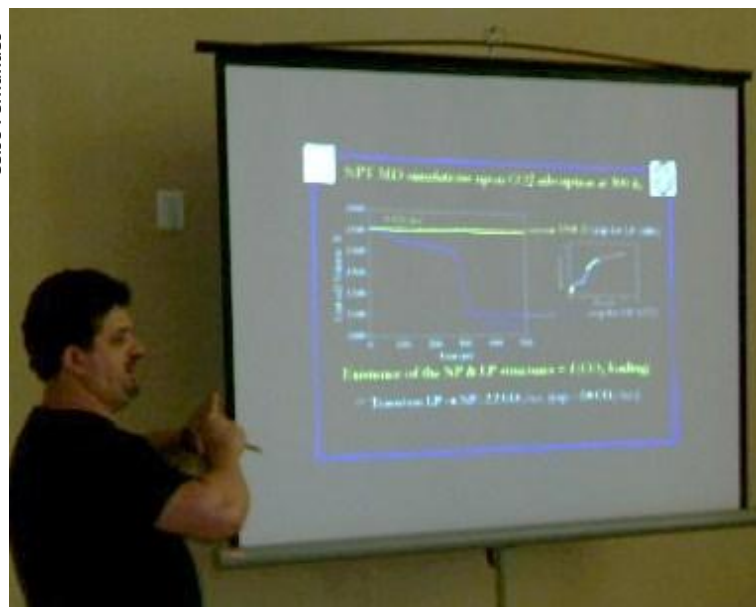
**Da esquerda para a direita no primeiro plano: Leonardo Costa, Willian Rocha e Walkimar Carneiro
Na mesa de trás: Rosana Amorim e Alexandre Carauta**

para colocar à disposição dos químicos e físicos instrumental cada vez mais refinado para suas pesquisas. É importante destacar, ao contrário do que pensam muitos leigos, que Modelagem Molecular / Química Computacional não tem por fim a substituição de experimentos. Isto jamais acontecerá. O que se quer é ter instrumentos mais avançados (experimentais e teóricos) para o conhecimento cada vez mais apurado de estrutura e propriedades moleculares.”

RQI – Qual a estrutura que o senhor dispõe em sua Instituição para o melhor desenvolvimento dos trabalhos? O que pode ser melhorado?

Walkimar – “Hoje dispomos de uma estrutura razoável, com boa capacidade de cálculo e softwares modernos. Mas na área que trabalhamos existe um novelo sem fim. Quanto melhor for a infra-estrutura computacional de que dispomos maiores são os sistemas que queremos estudar e conseqüentemente maior deve ser a disponibilidade de recursos computacionais, e assim segue. Nunca temos, nem teremos a estrutura ideal. Por outro lado, julgo que este não é o problema principal (atualmente). Hoje o grande gargalo está na disponibilidade de pessoal, tanto de pessoal de pós-graduação quanto de pessoal técnico. Os valores cobrados, por exemplo, para montagem de uma pequena rede, pelo menos aqui no Rio de Janeiro, são completamente fora daquilo que se pode considerar razoável. Em nosso laboratório decidimos fazer disto também um processo de melhoria da capacidade de nossos alunos, mas pagamos por isto uma maior

Celso Fernandes



Nilton Rosenbach faz sua apresentação

morosidade na produção de trabalhos científicos.”

Marcos – “Dispomos de cluster computacional com 5 nós (8 núcleos por nó). Não é muito, mas já nos permite estudar muitos sistemas químicos solvatados. Dispomos de vários softwares (alguns de livre acesso outros proprietários). Se me dessem a opção de escolher entre: 1º) aumentar o cluster com novas máquinas/software ou 2º) contratar outro pesquisador para o laboratório. Certamente, optaria pela opção 2. De qualquer forma, acredito que em dois anos teremos opção de contratação.”

RQI – Como o desenvolvimento da modelagem molecular no Brasil está em relação a outros países?

Marcos – “No Brasil, os trabalhos são focados para aplicações utilizando pacotes computacionais desenvolvidos em outros países. Nesse aspecto, acredito que o Brasil está avançando e realizada pesquisa de altíssimo nível. Contudo, para

desenvolvimento de softwares, o Brasil tem poucos grupos de pesquisa que investem nisso. Talvez, isso esteja diretamente relacionado à cobrança por publicações científicas.”

Walkimar – *“Eu diria que no mesmo nível das demais áreas do conhecimento. Existem alguns centros de excelência, outros ainda em estágio inicial, e uma expansão muito forte. Atualmente os encontros do SBQT (Simpósio Brasileiro de Química Teórica) reúnem centenas de pesquisadores, nem sempre com idéias inovadoras, mas com uma massificação que se faz necessária para que se possa produzir aqui e ali trabalhos de excelência e grupos de pesquisa fazendo ciência de alto nível.”*

RQI – Qual sua expectativa para o futuro próximo em relação ao tema.

Marcos – *“Como mencionei, acredito na demanda cada vez maior por pesquisas utilizando a modelagem molecular. Também, conseguimos acompanhar o crescimento, em termos de números de átomos, dos sistemas estudados por modelagem molecular, além das representações teóricas mais “realistas” desses sistemas, tal como utilização de modelos de mecânica quântica levando em conta efeitos de solvente.”*

Walkimar – *“Nos aspectos gerais colocaria no mesmo nível do que respondi acima. Espero que a área continue o processo de expansão que se tem observado nos últimos anos até que se possa atingir uma situação de estado estacionário. Alguns grupos liderados por jovens pesquisadores que encontraram posição recentemente irão se consolidar. Os já consolidados continuarão sua tarefa de*

formação de pessoal especializado. Especificamente com relação ao meu laboratório espero poder aumentar a disponibilidade de espaço físico, hoje um limitador importante de nossos trabalhos, consolidar colaborações, expandir linhas de pesquisa e captar pessoal que queira se dedicar a fazer química sem química.”

Além dos já citados estiveram no Workshop Nilton Rosenbach, Alexandre Carauta, Martha Araujo, Mauricio Macedo, Jackeline Coelho, Fabio Miranda, Rosana Amorim, Rafaela Nascimento, Jones Ferreira, Aline Sampaio, Fernanda Barbosa, além de alunos de mestrado da UFF.

O que pensa o aluno de doutorado Leonardo Moreira da Costa.

RQI – Após a conclusão de sua graduação em Farmácia Industrial, você optou por fazer mestrado e doutorado em Modelagem Molecular. Por quê?

Leonardo – *“Para ser sincero entrei no mestrado em 2007 na UFF para trabalhar na área de síntese a respeito de petróleo com o professor Gilberto Romeiro. Não tinha nada a ver com modelagem. No primeiro período me disseram que tinha uma matéria muito fácil, que todo mundo passava com notas altas, que era a modelagem molecular (o que vi ao final do período, que não era verdade). Então para aumentar meu coeficiente de rendimento puxei essa matéria, da qual nunca tinha ouvido falar antes. Lembro que desde as primeiras aulas tive muito interesse pelos cálculos computacionais. Uma coisa que me impressionava era poder calcular e resolver problemas de bancada laboratório no computador. Via que era um*



Celso Fernandes

Martha Araujo e Mauricio Macedo

tópico que me chamava muito à atenção. Meu interesse foi crescendo cada vez mais, ainda mais pelo contato com o professor Walkimar que demonstra muita alegria e dedicação no ensino da modelagem, e então passei a ser co-orientado em meu mestrado por ele. Aí mudei todo meu projeto de pesquisa e entrei definitivamente nessa área, fazendo o mestrado e agora o doutorado.”

RQI - O que imagina ou espera que esteja fazendo em termos profissionais daqui a cinco anos?

Leonardo - *“Espero ser professor de alguma instituição pública que trabalhe com pesquisa. Pretendo dar continuidade ao trabalho de meu professor orientador no sentido de formar pessoas tanto no lado acadêmico quanto no pessoal. Lembro que quando cheguei ao mestrado achava que seriam dois anos de estudo somente para aumentar o salário quando passasse num concurso público. Nesse tempo no laboratório de química computacional da UFF vejo que ampliei meus horizontes. Já participei de congressos, simpósios, reuniões científicas e palestras. Tenho, hoje, uma grande*

identidade com meus projetos de pesquisa e vontade de divulgá-los e discuti-los com a comunidade científica. Isso me mostra o quanto minha mentalidade mudou nesses anos e minha motivação cresceu com o que faço. Espero no futuro poder atuar nesse sentido: promover o crescimento de pessoas e mostrar uma grande dedicação e entusiasmo pelo trabalho com modelagem molecular.”

RQI - O que você diria a um aluno hoje na graduação que comentasse sobre a área de Modelagem?

Leonardo - *“Diria que é um campo muito amplo de estudo, pois tentamos entender, objetivando a solução, possíveis problemas que ocorrem na bancada de laboratório ou guiar e orientar estudos experimentais. Isso nos faz interagir com químicos orgânicos, inorgânicos, biólogos, farmacêuticos entre outros profissionais da área biotecnológica. Temos, então, de entender não somente da área de química computacional, mas também de outras pesquisas (áreas), decorrentes de seu meio científico, e de como usar a ferramenta modelagem molecular para gerar informações construtivas. Pessoalmente acho isso um fato bastante motivador por mostrar a abrangência e a utilidade da química computacional. Diria que para se trabalhar com modelagem molecular tem-se de ter dedicação, responsabilidade, senso de organização e motivação principalmente, a parte teórica e prática desta área tem de ser vistas como um aprendizado contínuo, onde tempo e experiência são fatores importantes na formação de um profissional qualificado.*

Produção de biodiesel a partir do óleo ácido de macaúba usando lipase imobilizada em fibra de coco.

Rafaella Ferreira Nascimento¹, Renata Gomes de Brito Mariano¹,
Ana Iraidy Santa Brigida¹, Maria Helena Rocha-Leão¹; Suely Pereira Freitas¹

¹ Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Av. Horácio Macedo, 2030, Centro de Tecnologia, Bloco E,
Cidade Universitária, Rio de Janeiro RJ, CEP 21941-909.

Introdução

A exploração de produtos florestais é uma alternativa valiosa para as populações rurais que tradicionalmente dependem dos mesmos para sua subsistência. No Brasil esta prática tem sido responsável por mudanças importantes na vida de algumas comunidades que vivem da coleta de frutos nativos (Mariano *et al.*, 2009).

O uso de óleos vegetais para produção de biodiesel modificou o mercado internacional de oleaginosas. Nesse contexto, o crescimento da demanda por óleos vegetais vem contribuindo para sua menor disponibilidade, bem como para a elevação nos preços (IEA, 2008). Tendo em vista o cenário exposto acima, surge espaço para a exploração de oleaginosas nativas que necessitam de estudos específicos para sua incorporação na matriz energética de forma sustentável (Nascimento *et al.*, 2008).

A macaúba (*Acrocomia aculeata* Mart.) é uma matéria prima promissora para a obtenção de óleos vegetais tendo em vista seu alto teor de óleo na polpa (60 a 70%, em base seca) e na castanha (40 a 50%, em base seca) e sua elevada produtividade (cerca de 6,5 toneladas de óleo por hectare). No Brasil, a palmeira é nativa em Minas Gerais, Ceará, Mato Grosso e Mato

Grosso do Sul, sendo mais abundante na região do cerrado (CETEC, 1983).

A extração do óleo de macaúba é feita por prensagem dos frutos, coletados após queda natural do cacho e, em geral, armazenados de forma imprópria. Estes fatores contribuem para a baixa qualidade do óleo comercializado no cerrado brasileiro. O óleo da polpa é rico em ácidos graxos insaturados e pelas dificuldades associadas à colheita e ao processamento sua acidez é muito elevada (acima de 10 mg de KOH/g) restringindo seu uso como alimento (Silva, 2009).

A produção de biodiesel a partir de óleos ácidos usando biocatalisadores é um desafio para reduzir os impactos ambientais causados pelos catalisadores heterogêneos convencionais. A produção de biodiesel usando biocatalisadores é possível usando-se enzimas livres e imobilizadas. Dados reportados na literatura demonstram que a imobilização favorece a conversão se comparados com as enzimas livres e fornece produtos de mais alta pureza. Além disso, a imobilização permite a reciclagem do biocatalisador reduzindo custos operacionais e ampliando a competitividades do processo (Fukuda *et al.*, 2001). Lipases podem ser imobilizadas em diferentes suportes, entretanto,

novos materiais tem sido avaliados visando superar as dificuldades associadas aos custos elevados das matrizes comerciais. No Brasil a fibra de coco verde é um rejeito agroindustrial e pode ser encontrado em abundância em várias regiões do país sendo parcialmente destinada para produção de artesanato. A fibra de coco foi recentemente testada para imobilização de lipases por adsorção (Brígida *et al.*, 2007a) e por ligações covalentes (Brígida *et al.*, 2007b). Nestes estudos, *Candida antarctica* B lipase (CALB), mostrou ser termicamente estável em meios orgânicos (Brígida *et al.*, 2007b).

Os objetivos deste trabalho foram investigar os principais parâmetros do processo de produção de biodiesel, a cinética de síntese dos ésteres etílicos e o número de ciclos viáveis, usando como catalisador a enzima CALB imobilizada em fibra de coco e como fontes de ácidos graxos o óleo de macaúba.

Materiais e Métodos

Matéria-prima: frutos de macaúba coletados na zona rural de Minas Gerais na cidade de Jabuticabas. O óleo foi produzido por prensagem da polpa de macaúba em uma mini-prensa piloto contínua do tipo parafuso sem fim. Para avaliar o teor de ácidos graxos livres o óleo foi diluído em solvente neutralizado e a seguir titulado com solução padrão de NaOH (0,1N) na presença de fenolftaleína como um indicador (AOCS, 2001). A composição em ácidos graxos do óleo foi determinada por cromatografia gasosa. Nesta análise, os ésteres metílicos foram preparados de acordo com a metodologia de Hartman & Lago (1973) analisados em cromatógrafo a gás e identificados por

comparação com os tempos de retenção dos padrões (AOCS 2001).

A enzima CALB foi imobilizada por adsorção em fibra de coco, na temperatura ambiente, mantendo a enzima em contato com o suporte por 2 horas nas seguintes condições: 1 grama de suporte, 10 mL de solução de lipase (1000 U/L) e 25 mM de tampão fosfato. Após imobilização, o biocatalisador era separado por filtração, lavado com tampão fosfato (10 mL) e seco a vácuo por 10 minutos.

Para síntese do biodiesel o óleo ácido de macaúba foi misturado com etanol em frasco erlenmeyer. Após homogeneização, a enzima imobilizada foi adicionada e a reação conduzida sob agitação constante (30 rpm) em um banho termostatizado. Ao final da reação a mistura foi filtrada sob vácuo para recuperação da enzima (Fukuda *et al.*, 2001). A glicerina e o biodiesel eram separados por decantação em funil de separação. Os experimentos foram realizados de acordo com um planejamento fatorial completo 2³ utilizando-se dois níveis para cada parâmetro: concentração do catalisador (0,05 e 0,10 p/p), razão óleo/etanol (3:1 e 6:1) e temperatura (35 e 50 °C). O erro puro foi estimado a partir dos experimentos realizados em triplicata no ponto central. A técnica de superfície de resposta foi aplicada para avaliar o efeito destes parâmetros e estimar a região ótima de operação.

A cinética do processo foi avaliada nas condições operacionais otimizadas. Para fins comparativos, os experimentos foram conduzidos usando-se a enzima comercial imobilizada (Novozym ® 435).

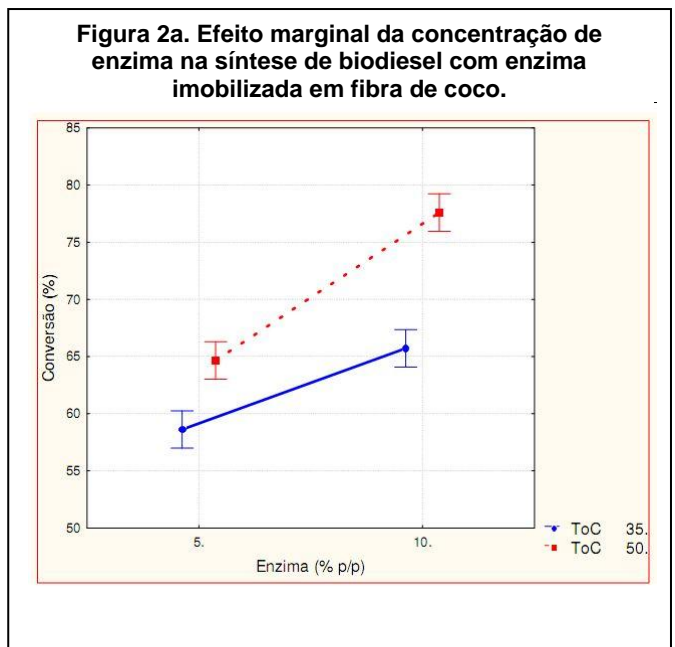
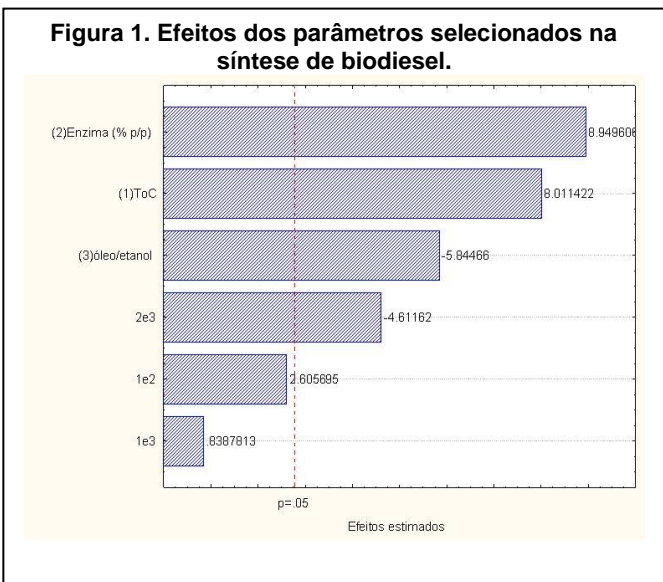
Para cálculo da conversão, o teor de glicerídeos no biodiesel foi determinado pelo método colorimétrico enzimático, baseado em

reações catalisadas com enzimas lipolíticas (Kit da Bioclin). Neste método, uma série de reações enzimáticas conduz à formação de um composto de cor cereja. Esse composto tem absorção máxima em torno de 500 nm e pode ser medido fotometricamente. A intensidade de cor é diretamente proporcional à concentração de glicérides na amostra (Bondioli & Bella, 2005).

Resultados

O óleo de macaúba apresentou entre 27 e 30% de ácidos graxos livres, expresso como ácido oléico. Os principais ácidos graxos identificados no óleo foram: ácido palmítico (19 ± 1%); ácido oléico (61 ± 2%) e ácido linoléico (14 ± 1%).

Os resultados mostrados no gráfico de pareto (Figura 1) indicam que a conversão depende fortemente dos parâmetros avaliados e que a concentração de enzima foi o fator mais relevante, seguido da temperatura. É importante registrar que o efeito da concentração de enzima é mais significativo a 50°C que a 35°C (Figura 2a). Além disso, quando a razão óleo/etanol aumenta maior é o efeito da temperatura na conversão do óleo em biodiesel (Figura 2b). Isto se deve a reversibilidade da reação que favorece a síntese de biodiesel quando o etanol é usado



em excesso. Hernández-Martín & Otero compararam o efeito da temperatura na síntese de biodiesel de soja para diferentes lipases comerciais e concluíram que o aumento da temperatura favorece a conversão quando catalisada pela Novozyme® 435 na presença de etanol. Os autores concluíram também que esta enzima é mais estável que a Lipozyme® TL IM quando o etanol é usado em excesso.

A máxima conversão alcançada com a CALB imobilizada em fibra de coco foi de 79 ± 2%, após 72 horas de incubação. Nas mesmas condições a lipase comercial Novozyme® 435

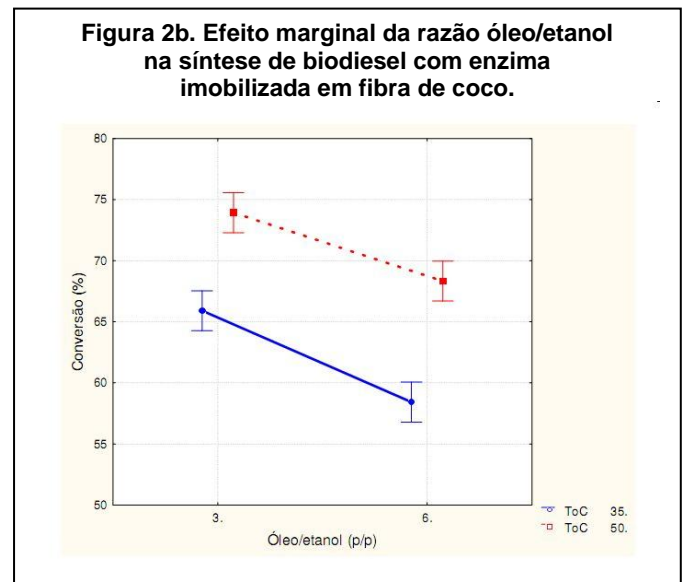
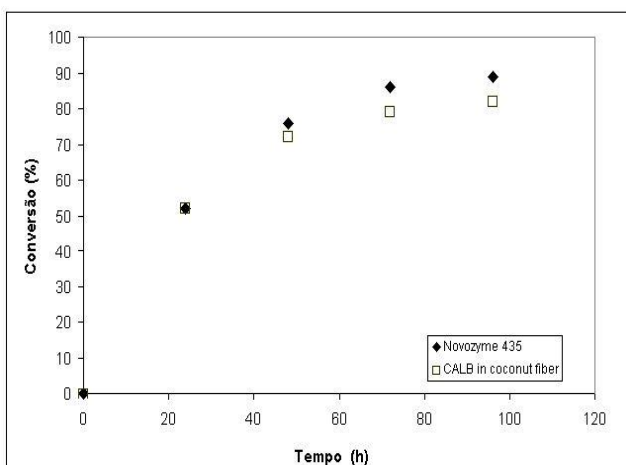


Figura 3. Cinética de conversão do óleo de macaúba em ésteres etílicos usando CALB imobilizada em fibra de coco e uma enzima comercial (Novozyme® 435).



alcançou conversão ligeiramente superior $82 \pm 2\%$. De acordo com teste de Fisher ($p < 0,5$), nas primeiras 48 horas a conversão foi estatisticamente igual para as duas enzimas utilizadas (Figura 3). Segundo dados de Hernandez-Martin & Otero (2008) o tempo de reação pode ser reduzido drasticamente para cerca de 7 horas aplicando-se concentrações elevadas de enzima, superior a 25% em relação ao peso do óleo.

Para uma razão molar etanol/óleo igual a 9, não se observou uma variação significativa na conversão entre o primeiro e o décimo ciclo, de acordo com análise de variância e teste de Fisher ($p < 0,05$). Este resultado foi também observado por Hernandez-Martin & Otero (2008). Os autores constataram que a enzima Novozym® 435 preserva 85% de sua atividade inicial após síntese de biodiesel de soja para valores de razão molar etanol/óleo variando entre 4,5 e 9 e portanto esta enzima não sofre desativação significativa na presença de etanol. O mesmo não se observa com a Lipozyme® TL IM que reduz 90% de sua atividade após o primeiro ciclo.

Conclusões e Sugestões

A partir da análise estatística pode-se concluir que, na faixa selecionada para o estudo experimental, a concentração de enzima foi o parâmetro mais relevante. Como esperado este fator teve uma influência positiva na taxa de conversão. Entretanto, o custo da enzima é o principal limitante do processo e seu uso deve ser reduzido para viabilizar economicamente a tecnologia proposta.

CALB imobilizada em fibra de coco foi efetiva para síntese de biodiesel a partir do óleo ácido de macaúba com conversão de $79 \pm 2\%$. A conversão foi ligeiramente superior ($85 \pm 2\%$) para a enzima imobilizada comercial (Novozym® 435).

Se comparadas com o processo convencional, as etapas de separação e purificação do biodiesel sintetizados por biocatalisadores imobilizados são mais simples. Isto se deve à facilidade de recuperação da enzima por filtração e a ausência dos produtos de saponificação que se formam na presença dos catalisadores alcalinos. Neste caso, os produtos da reação formam emulsões entre o glicerol, biodiesel e glicerídeos residuais, dificultando a separação do biodiesel. Adicionalmente, a glicerina formada no processo enzimático é de alta pureza dispensando a etapa de destilação e minimizando substancialmente o consumo de energia do processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

Referências

AOCS, (2001) Official methods and recommended practices of the American Oil

- Chemists' Society. American Oil Chemists' Society, Champaign.
- Bondioli, P., and Bella, L.D. (2005) An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel, *European Journal Lipid Science Technology*. v. 107, p. 153-157,
- Brígida, A.I.S., Pinheiro, A.D.T., Ferreira, A.L.O., Pinto, G.A.S., Gonçalves, L.R.B. (2007a) Immobilization of *Candida antarctica* lipase B by covalent attachment to green coconut fiber. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 137, 67-80.
- Brígida, A.I.S., Pinheiro, A.D.T., Ferreira, A.L.O., Pinto, G.A.S., Gonçalves, L.R.B. (2007b) Immobilization of *Candida antarctica* lipase B by adsorption to green coconut fiber. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 137, Published online.
- CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Programa Energia (1983) Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Belo Horizonte.
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. (2001) Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.92, p.405-416,
- Hernandez-Martín, E., Otero, C. (2008) Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym® 435 and Lipozyme TL IM. *Bioresource Technology*, v. 99, p.277–286,
- Mariano, R.G.B., Couri, S., Freitas, S.P. (2009) Enzymatic technology to improve oil extraction from *Caryocar brasiliense* camb. (Pequi) Pulp. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 31, p. 637-643.
- Silva I.C.C. da. Uso de processos combinados para aumentar do rendimento da extração e a qualidade do óleo de macaúba. (2009) Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos) - UFRJ- Escola de Química.

Fusão no Mercado Sucroalcooleiro

O anúncio da fusão dos ativos da ETH Bioenergia com a Companhia Brasileira de Energia Renovável (Brenco) anunciada em fevereiro deste ano confirma que o setor sucroalcooleiro terá grande desenvolvimento e impacto em 2010.

A Brenco tem duas usinas em Goiás e Mato Grosso do Sul e capacidade para processar 3,8 milhões de toneladas de cana-de-açúcar.

A ETH Bioenergia, controlada pelo grupo Odebrecht, tem cinco usinas nos estados de São Paulo, Goiás e Mato Grosso do Sul com capacidade para processar 11 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e para produzir 720 milhões de litros de etanol por ano.

Os acionistas da Brenco controlarão 35% da nova companhia enquanto os da ETH ficarão com os outros 65%. Surgiu no mercado o comentário de que a Petrobrás estaria interessada em participar da nova empresa.

Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja

Silmara Furtado da Silva¹, Claudia Cristina Dias¹ e Maria Letícia Murta Valle¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola de Química
Email: murta@eq.ufrj.br

RESUMO

A degradação oxidativa do biodiesel depende de diversos fatores, dentre eles, da matéria prima utilizada, do grau de insaturação e dos contaminantes, como por exemplo, os metais. Como consequência está o aumento da viscosidade e a elevação da acidez o que resulta na produção de gomas e de compostos poliméricos indesejáveis. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito dos metais cobre, ferro, zinco e ligas metálicas (aços inox – 13Cr, 22Cr e 316L - e aços carbono – N80 e P110) sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, puro e em mistura com antioxidantes. Foram estudados dois antioxidantes comerciais, com e sem desativador de metais. A estabilidade à oxidação do biodiesel pode ser aumentada pela adição de antioxidantes. A escolha do antioxidante mais adequado está relacionada a diferentes fatores: composição química do antioxidante, tipo de biodiesel empregado e impurezas presentes. Os testes de estabilidade à oxidação foram realizados no equipamento RANCIMAT 743 da Metrohm, segundo os procedimentos da norma EN 14112. Dos metais puros utilizados, o Cu foi o que provocou um maior decréscimo na estabilidade do biodiesel, seguido do Fe e do Zn. Em relação aos aços avaliados, percebe-se que o cromo atua de forma significativa na redução do tempo de indução do biodiesel de soja, sugerindo que os aços carbono são os mais adequados. Mesmo na presença de antioxidantes houve uma redução significativa no tempo de indução em função da presença dos metais.

Palavras-chaves: biodiesel, estabilidade, oxidação, metais, antioxidante

INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel tem crescido no Brasil da mesma forma que as perspectivas para o seu uso comercial, entretanto, é grande a preocupação com relação à sua resistência à degradação oxidativa. A dupla (ou duplas) ligação presente na estrutura química do biodiesel confere à molécula um elevado nível de reatividade com o oxigênio, principalmente, quando colocado em contato com o ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo ambientes contaminados por microrganismos. Assim, o armazenamento do biodiesel por períodos

prolongados pode levar à degradação das suas propriedades comprometendo a qualidade do combustível. A intensidade desta degradação depende da matéria prima utilizada, do grau de insaturação dos alquilésteres que o compõem e do processo de produção utilizado. Como consequência está o aumento da viscosidade e a elevação da acidez o que resulta na produção de gomas e compostos poliméricos indesejáveis.

Os contaminantes metálicos catalisam a oxidação de radicais livres de ácidos graxos insaturados e dos ésteres metílicos destes ácidos. Estas moléculas são altamente reativas

porque contêm hidrogênios bis-alílicos, precursores de radicais livres, os quais reagem com o oxigênio para formar hidroperóxidos. Os metais atuam como catalisadores da decomposição dos hidroperóxidos, acelerando a auto-oxidação ^[1, 2]. Uma das principais fontes de contaminação do biodiesel são os tanques de estocagem. A capacidade de solvência do biodiesel faz com que sedimentos permaneçam solúveis no combustível. Outras fontes potenciais são o óleo utilizado na esterificação e a contaminação resultante do processo de fabricação.

A estabilidade à oxidação pode ser caracterizada pelo período de indução obtido quando amostras de biodiesel são submetidas a um processo de oxidação acelerado, método RANCIMAT ^[3], no qual se baseia a norma europeia EN 14112, proposta pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis (ANP) para a especificação do B100. O período de indução (ou tempo de indução) é um parâmetro comparativo utilizado no controle de qualidade de matérias primas e de processos. Os limites estabelecidos na legislação brasileira são iguais aos da norma europeia EN 14214 (6 horas).

O método RANCIMAT, permite avaliar os diferentes tipos de óleos e de biodiesel quanto a alterações na composição em ácidos graxos e à eficiência da adição de antioxidantes e de contaminações ^[4, 5]. O período de indução determinado por este método pode ser correlacionado a diferentes parâmetros de controle de qualidade do produto tais como: índice de peróxido, índice de anisidina, viscosidade cinemática, teor de ésteres, índice de acidez e teor de polímeros ^[5, 6]. Este método, muito mais rápido, pode substituir os testes de longa duração nos quais são avaliados os

efeitos dos metais dos tanques de armazenamento ^[7].

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de contaminantes metálicos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja na presença de antioxidantes, com e sem desativador de metais, utilizando o método RANCIMAT. Foram utilizados metais os metais de transição em pó (cobre, ferro e zinco) e corpos de prova de aço (N80, P110, 316L, 13% Cr e 22% Cr).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado biodiesel de soja produzido em uma planta piloto (teor de H₂O < 500 ppm) e dois antioxidantes (A e B) comerciais usados para estabilizar biodiesel: o A com desativador de metais e o B sem desativador. O antioxidante A contém, como desativador de metais, uma amina aromática e o B o 2,6 di-tertbutil-fenol. Em todos os testes foram utilizados 2000 ppm de antioxidante.

Os metais, cobre (Cu em pó PA), ferro (Fe reduzido) e zinco (em pó PA) foram adquiridos na firma Vetec Química Fina. As ligas metálicas utilizadas foram os aços-carbono P110 e N80 e os inoxidáveis 316L, 13Cr e 22Cr, cuja composição está na Tabela 1, em forma de corpos de prova de dimensões: 20 mm x 8 mm x 5mm. Os corpos de prova foram produzidos a partir de chapas comerciais e não sofreram nenhum tratamento químico adicional a não ser a retirada de resíduos orgânicos na superfície, com o uso de solventes. Postos na célula de oxidação estes ficavam imersos no biodiesel, como mostrado na Figura 1.

Os ensaios de estabilidade foram realizados de acordo com o método EN 14112 (RANCIMAT). Segundo o método a amostra (3 g) é envelhecida a 110 °C passando-se uma

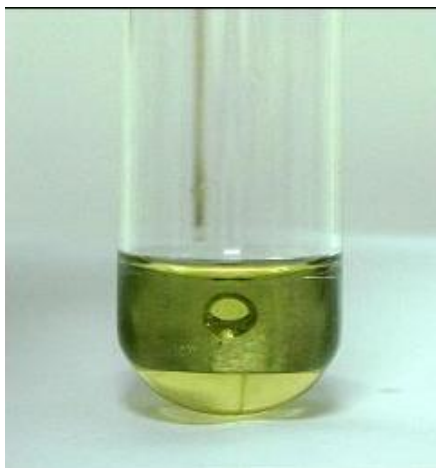


Figura 1: Célula de oxidação com corpo de prova de metal.

Tabela 1 - Composição química dos aços (%p/p)⁽¹⁾

Aços	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
P110	0,13	0,67	0,001	*	*	*	*	1	*
N80	0,028	1,48	0,015	0,015	0,17	*	*	0,2	0,1
316L	0,08	2	0,045	0,03	1	*	12	16-18	2,5
13 Cr	0,19	0,5	0,013	0,001	0,15	0,008	0,191	13,72	0,001
22 Cr	0,024	1,16	0,027	0,003	0,63	0,075	4,84	23,91	3,02

C-carbono Mn-manganês P-fósforo S-enxofre Si-silício Cu-cobre Ni-níquel
Cr-cromo Mo-molibdênio

⁽¹⁾Classificação API

corrente de ar em fluxo constante (10 l/min). Os gases efluentes são coletados em água destilada cuja condutividade é monitorada continuamente. O período de indução ou tempo de indução (TI) é o tempo decorrido entre o início do teste e um aumento súbito na condutividade e é expresso

em horas. Todas as determinações foram feitas, pelo menos, em duplicata e os valores reportados são os valores médios destas determinações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Metais em pó: Cu, Fe e Zn

Inicialmente foi avaliado o comportamento do tempo de indução do biodiesel de soja na presença de metais sem o antioxidante. Em seguida os mesmos testes foram realizados utilizando misturas biodiesel – antioxidante contendo 2000 ppm do antioxidante A ou do B.

Os resultados indicam um decréscimo do tempo de indução do biodiesel em todas as situações avaliadas (Figuras 2 a 4). Observa-se uma redução no tempo de indução do biodiesel com o aumento da concentração do metal mesmo na presença dos antioxidantes.

Figura 2: Efeito dos metais e dos antioxidantes no tempo de indução do biodiesel.

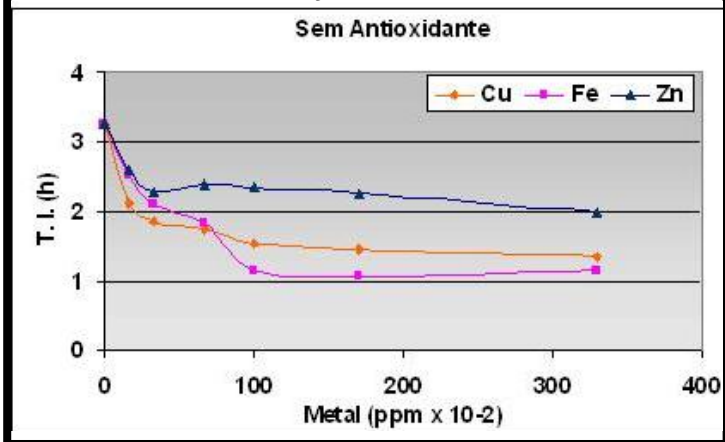


Figura 3: Efeito dos metais no tempo de indução do biodiesel na presença do antioxidante A – com desativador de metais.

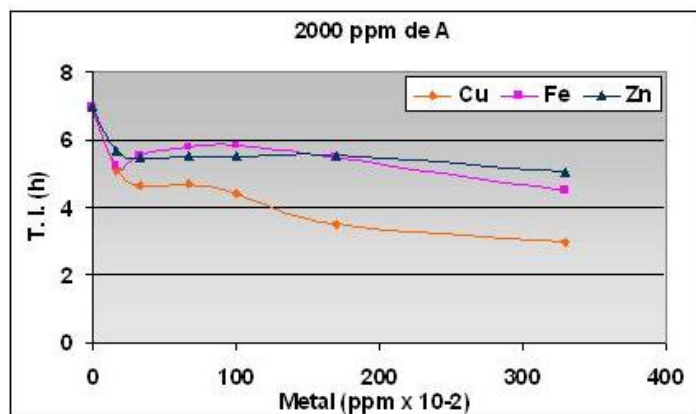
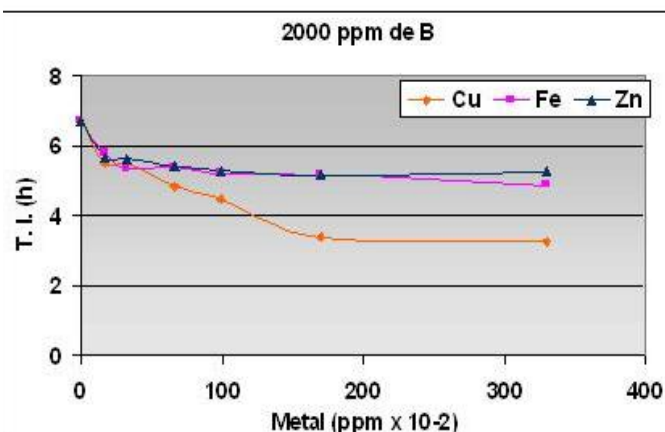


Figura 4: Efeito dos metais no tempo de indução do biodiesel na presença do antioxidante B – com desativador de metais.



Em concentrações de metal inferiores a 0,17% em peso (17×10^2 ppm) as alterações no tempo de indução são mais significativas e, para teores mais elevados, o tempo de indução tende a se estabilizar mostrando a saturação do efeito do contaminante, ou seja, o metal atua como catalisador.

A degradação do biodiesel puro (sem antioxidante) promovida pelo Fe é muito elevada, confirmando a sua atuação (na forma de Fe^{++} e Fe^{+++}) como catalisador de reações de decomposição dos peróxidos formados, durante o processo de oxidação do biodiesel [8]. Para concentrações elevadas (superiores a 70×10^2 ppm) o seu efeito é superior ao do cobre, também este, um catalisador de reações de oxidação. Na presença dos antioxidantes a atividade do ferro é reduzida tornando-se semelhante à do zinco.

O antioxidante aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sendo o mais efetivo o antioxidante A contendo desativador de metais (Figura 5). A variação percentual do tempo de indução (TI %) foi calculada como: $100 \times (TI_0 - TI_{0,17} / TI_0$ onde TI_0 é o tempo de indução do biodiesel sem o metal e $TI_{0,17}$ é o tempo de indução com 0,17 % em peso deste contaminante.

O antioxidante B (2,6 di-tertbutil-fenol) atua de forma mais significativa sobre a ação oxidativa do cobre e o antioxidante A, sobre a do ferro. Entretanto, mesmo em quantidades elevadas (2000 ppm), os dois antioxidantes não impediram a oxidação acentuada do biodiesel de soja.

Corpos de prova: aços-carbono P110 e N80 e inoxidáveis 316L, 13Cr e 22Cr

Foram avaliadas três situações distintas, ou seja, o tempo de indução do biodiesel de soja na presença dos corpos de prova sem o antioxidante e misturas biodiesel – antioxidante contendo 2000 ppm do antioxidante A ou B. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos nas medidas do tempo de indução do biodiesel de soja nos diferentes experimentos.

A redução no tempo de indução do biodiesel puro na presença dos aços foi maior para os aços inoxidáveis (316L, 13Cr e 22Cr) se comparados aos aços carbono (P110 e N80) (Figura 6), provavelmente, em função do cromo presente na composição dos primeiros. A ordem crescente do teor de Cr presente nos aços 13Cr, 316L e 22Cr coincide com a da sua atuação na oxidação do biodiesel. O Ni, Cu e Mo presentes nestes aços atuam, também, como catalisadores de oxidação [2].

Na presença de antioxidantes (Figura 7) mantém-se a tendência de uma maior desativação provocada pelos aços inoxidáveis.

Figura 5: Efeito dos metais no tempo de indução do biodiesel na presença do antioxidante B – sem desativador de metais.

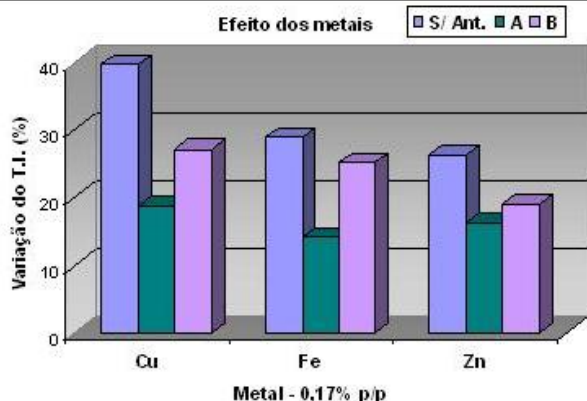


Tabela 2. Tempo de indução do biodiesel na presença de aços carbono e inoxidável

Tipo de aço	Tempo de Indução (h)		
	Sem antioxidante	Com antioxidante	
		c: desativador	s: desativador
Branco	3,26	7,00	6,72
N80	1,73	4,66	2,92
316L	0,81	2,87	2,13
P110	1,60	4,06	5,88
13Cr	1,09	4,22	2,80
22Cr	0,51	2,89	3,29

Figura 6: Tempo de indução do biodiesel na presença dos corpos de prova sem antioxidante.

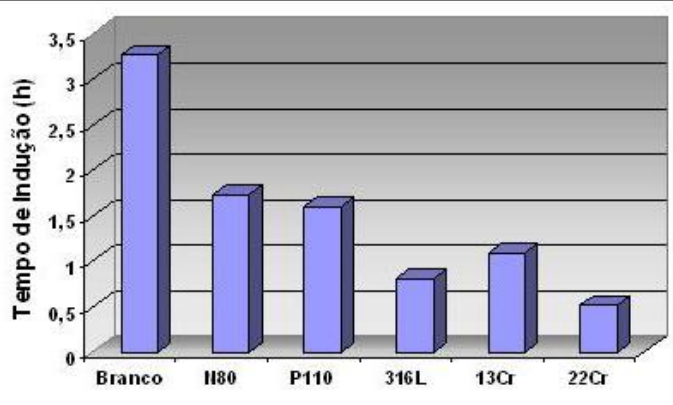
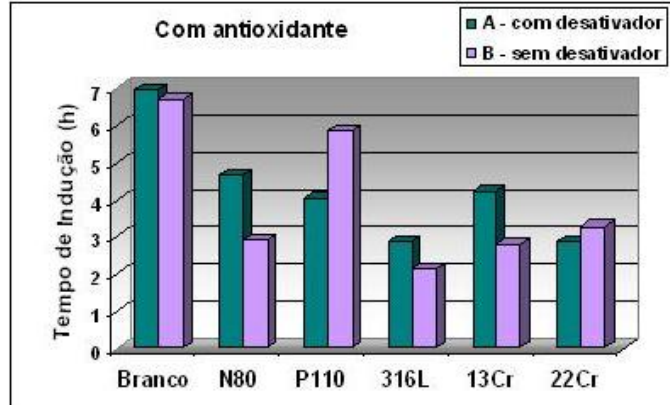


Figura 7: Tempo de indução do biodiesel na presença dos corpos de prova e de antioxidante.



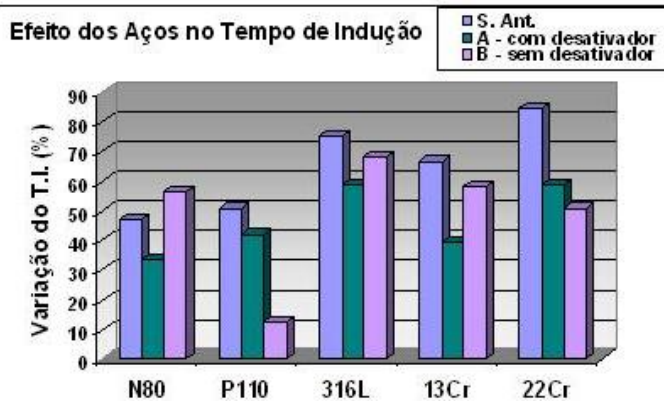
Não existe um padrão de comportamento entre os diferentes aços em função da presença do desativador de metais. A variação percentual do tempo de indução (TI %) para os aços (Figura 8) foi calculada como: $100 \times (TI_0 - TI_A / TI_0)$ onde TI_0 é o tempo de indução do biodiesel sem o corpo de prova e TI_A é o tempo de indução com o corpo de prova.

A ação do aço P110 na redução do tempo de indução do biodiesel é neutralizada, em grande parte, pelo antioxidante B. O antioxidante A, contendo o desativador de metais, possui um efeito menor sobre este aço. Este comportamento é semelhante para o aço 22Cr. Por outro lado, a atuação do antioxidante A sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel, na presença dos aços N80, 316L e 13Cr foi superior à do antioxidante B.

De todos os aços avaliados o P110 é o que se mostrou mais adequado para ser utilizado em contato com o biodiesel de soja. Para este aço é conveniente o uso de um antioxidante, como por exemplo, o 2,6 di-tertbutil-fenol, porém, os desativadores de metais contendo amins aromáticas devem ser evitados. O aço N80 aparece como uma segunda opção sendo que neste caso, o desativador de metais aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

A diversidade na forma de atuação dos antioxidantes A e B sobre os diferentes aços avaliados pode estar relacionada à composição química das ligas. O Mn, Cr e Mo além de catalisadores de reações de oxidação podem formar complexos com as diferentes moléculas constituintes dos antioxidantes, reduzindo a sua atividade.

Figura 8: Variação percentual do tempo de indução em relação ao do biodiesel sem contato com os corpos de prova de aço.



CONCLUSÕES

O contato do biodiesel com metais na forma pura ou em ligas metálicas tende a reduzir a sua estabilidade oxidativa medida pelo tempo de indução, determinado de acordo com a metodologia descrita na norma EN 14112. Dos metais puros avaliados, o Cu foi o que provocou um maior decréscimo na estabilidade do biodiesel, seguido do Fe e do Zn para valores

inferiores a 0,7% em peso do metal. Em geral, a redução da estabilidade é função do teor de metal presente, porém, em alguns casos, observa-se que, a partir de 1,0% deste último, o tempo de indução (TI) permanece constante. Um aumento na concentração do metal não altera o tempo de indução mostrando que este atua como catalisador do processo de oxidação.

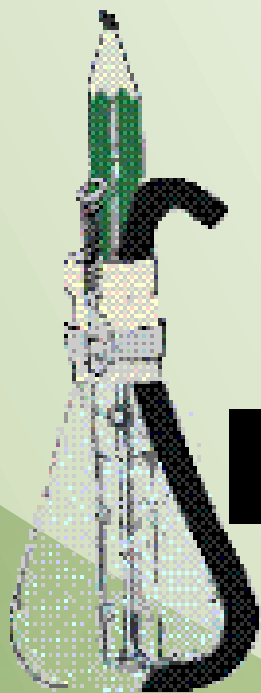
A utilização de antioxidantes e do desativador de metais aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja quando na presença dos metais. Este efeito é mais pronunciado no Fe, porém, em nenhuma das situações avaliadas a atuação dos aditivos foi suficiente para neutralizar o efeito negativo destes metais sobre a estabilidade do biodiesel.

Em relação aos aços avaliados, percebe-se que o cromo atua de forma significativa na redução do tempo de indução do biodiesel de soja, sugerindo que os aços mais adequados para serem usados nos tanques de armazenamento, processos de produção etc. são os aços carbono. Mesmo na presença dos antioxidantes houve uma redução significativa no tempo de indução dos aços avaliados sendo que o P110 foi o que se mostrou o mais adequado para ser usado em contato com o biodiesel de soja.

A estrutura química dos antioxidantes é complexa, o que possibilita a interação e reação dos seus componentes com os metais e o biodiesel. A utilização de antioxidantes contendo desativadores de metais não significa, necessariamente, uma maior estabilidade. Considerando que os antioxidantes avaliados são produtos comerciais com ampla utilização no mercado exterior, pode-se concluir que a atuação destes produtos está, também, relacionada ao tipo de biodiesel empregado, ou seja, da oleaginosa utilizada como matéria prima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KNOTHE, G.; DUNN, R.O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 80 (2003) 1021-1026.
- [2] Clark B, Wang A , Salley S O, Simon K Y, Catalytic Effects of Transition Metals on the Oxidative Stability of Various Biodiesels 2007 AIChE Annual Meeting November 4 – 9 (2007) Salt Lake City, Utah
- [3] FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. *Química Nova*, 28, nº 1, (2005)19 – 23.
- [4] CAVALCANTI, E.; LUTTERBACH, M.; BARRETO, A.; TOMACHUK, C.R.; FERRAZ, O.B. Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Mistura B5. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Anais, (2006) 201-206.
- [5] Stability of Biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the Biostab Project Results. Austria: BLT Wieselbur (2003).
- [6] Lacoste, F. e Lagardere, L. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using RANCIMAT test. *European Journal of Lipid, Science and Technology*, 105, (2003) 149-155.
- [7] Sarin A, Arora R, Singh N P, Sarin R, Sharma M, Malhotra R K, Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel *Energy* 34 , (2009) 1271–1275
- [8] SwRI Project nº 08-10721. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products. Agosto de 2005.



IMPEQUI

8º Simpósio Brasileiro de Educação Química

Natal, 25 a 27 de julho de 2010

Temas abordados:

Química verde;
Ensino e educação ambiental;
Demanda de profissionais de ensino;
Tecnologias da informação e comunicação;
Pós-graduação no ensino de química;
Modelo atômico de orbitais;
Ferramentas alternativas ao ensino;
Educação à distancia.

Palestrantes confirmados:

Deputada Federal Fatima Bezerra,
Prof. Dr. Marcelo Brito Carneiro Leão,
Prof. Dr. Gerson de Souza Mól,
Prof. Dr. José Luís de Paula Barros Silva,
Prof. Dr. Antonio Carlos Pavão,
Prof. Dr. Airton Marques da Silva,
dentre outros.

Inscrições e Informações:
www.abq.org.br/simpequi



SINDIQUIM/RS

**SINDIQUIM
APOIANDO OS
BIOCOMBUSTÍVEIS
NO RS.**



SINDICATO DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
Avenida Assis Brasil, 8787 – Sistema FIERGS/CIERGS
Fone: (51) 3347-8758 – Fax: (51) 3331-5200 – CEP 91140-001 – Porto Alegre – RS
e-mail: sindiquim-rs@sindiquim.org.br – site: www.sindiquim.org.br